



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**VILLE LAITINEN**

HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTOPROSESSIN ABSORPTION TE-  
HOSTAMINEN PINTASEKOITUSTA HYÖDYNTÄMÄLLÄ

Diplomityö

Tarkastaja: Prof. Antti Oksanen  
Tarkastaja ja aihe hyväksytty  
Teknisten tieteiden tiedekuntaneuvoston  
kokouksessa 6. toukokuuta 2015

## TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Konetekniikan koulutusohjelma

**VILLE LAITINEN:** Hiilidioksidin talteenotto-prosessin absorptio- tehostaminen pintasekoitusta hyödyntämällä

Diplomityö, 75 sivua, 12 liitesivua

Kesäkuu 2015

Pääaine: Voimalaitos- ja polttotekniikka

Tarkastaja: Professori Antti Oksanen

Avainsanat: hiilidioksidi, CO<sub>2</sub>, CCS, absorptio, absorptio-nopeus, pintasekoitus

Hiilidioksidin talteenotto-prosesseja kehitetään kasvavien kasvihuonepäästöjen rajoittamiseksi. Tämä työ on osa CarbonReUse Finland Oy yrityksen tuotekehitysprojektia, jossa päämääränä on kehittää tehokas ja kustannuksiltaan edullinen hiilidioksidin talteenottojärjestelmä.

Tässä työssä tutkittiin edellä mainitun talteenottojärjestelmän fysikaalista vesiabsorptio-prosessia, jossa hiilidioksidin absorptiota pyrittiin tehostamaan uudenlaisen pintasekoitusta hyödyntävän menetelmän avulla. Hiilidioksidin absorptiomäärä ja absorptio-nopeus ovat keskeisimmät tekijät talteenotto-prosessin tehokkuuden määrittämisessä. Työn tarkoituksena oli tutkia pintasekoituksen vaikutuksia hiilidioksidin absorptiomäärään ja absorptio-nopeuteen.

Työn teoriaosuudessa käytiin läpi yleisiä hiilidioksidin talteenottotekniikoita sekä erilaisen polton jälkeisten hiilidioksidin talteenottomenetelmien ominaisuuksia. Lisäksi käsiteltiin hiilidioksidin fysikaalista absorptiota ja pintasekoituksen toimintaperiaatetta. Kokeellisen osion tutkimukset suoritettiin pintasekoittimella varustetulla panostoimisella sekoitusreaktorilla. Tutkimuksen aikana tehtiin viisi koeajoa, joiden tulosten avulla arvioitiin pintasekoituksen hyödyntämisen vaikutuksia ja tehokkuutta.

Tutkimuksen tulokset osoittivat pintasekoituksen nopeuttavan hiilidioksidin absorboitumista veteen merkittävästi. Pintasekoituksella saavutettiin n. 150 – 250- kertainen absorptio-nopeus verrattuna ilman sekoitusta tapahtuneeseen absorptio-nopeuteen prosessiteollisuuden talteenotto-kohteessa vallitsevia olosuhteita jäljittelevässä koeajossa. Pintasekoituksella saavutettuja hiilidioksidin absorptio-nopeuksia verrattiin yleistä hiilidioksidin talteenottotekniikkaa hyödyntävään referenssivesiabsorptio-prosessiin. Pintasekoituksella saavutetut hiilidioksidin absorptio-nopeudet olivat keskimäärin 20 – 30 % suurempia, kuin referenssi-prosessissa. Tutkimuksessa selvitettiin myös pintasekoituksen vaikutusta liukenevan hiilidioksidin määrään vedessä. Koeajoissa mitatut veteen liunneen hiilidioksidin määrät olivat 5 – 50 % alhaisempia, verrattuna teoreettisiin maksimiliukenemisen arvoihin.

Työn johtopäätöksenä oli, että pintasekoituksen käytöstä saavutetut hyödyt ovat jatkotutkimuksien arvoisia. Jatkotutkimuskohteeksi ehdotettiin pintasekoituksen tutkimista jatkuvassa hiilidioksidin talteenotto-prosessissa.

## ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Mechanical Engineering

**VILLE LAITINEN:** Improving absorption rate in a carbon capture process by utilizing surface mixing

Master of Science Thesis, 75 pages, 12 Appendix pages

June 2015

Major: Power Plant and Combustion Technology

Examiner: Professor Antti Oksanen

Keywords: carbon dioxide, CO<sub>2</sub>, absorption, absorption rate, surface mixing

The carbon capture processes are being developed to limit the increasing greenhouse gas emissions. This thesis is a part of CarbonReUse Finland Oy's R&D project. The aim of the project is to develop an efficient and cost-effective carbon capture system.

In this thesis the physical absorption process of the R&D project mentioned above was examined. In this process the absorption rate of the carbon dioxide to water was enhanced by utilizing method called surface mixing. The amount of the carbon dioxide absorption and the absorption rate are the key factors in determining the efficiency of the capture process. The purpose of the thesis was to examine the effects of the surface mixing in these key factors.

In the theoretical part of the thesis, the common carbon dioxide capture technologies and the different types of post-combustion capture methods properties were introduced. In addition, the theory of the physical absorption and surface mixing concept were presented. The experimental studies were carried out with a surface mixer-equipped batch-wise operated mixing reactor. Five test runs were carried out during the experimental studies. By using the results of the studies, the efficiency and the effects of the surface mixing utilization were evaluated.

The results showed that the surface mixing enhances the absorption rate of carbon dioxide in the water significantly. By the use of the surface mixing, approximately 150 – 250 times higher absorption rate compared to absorption without mixing were achieved. In these test runs the operating conditions were imitated from the process industry conditions. The absorption rates achieved by surface mixing were compared to reference carbon dioxide absorption process. The reference process utilizes general carbon capture technology. By the use of the surface mixing, approximately 20 – 30 % higher absorption rate compared to reference process were achieved. The study also investigated surface mixing effect on the solubility of carbon dioxide in water. The results showed the dissolved carbon dioxide levels were 5 – 50 % lower compared to the theoretical maximum solubility values.

The conclusion of the thesis was that the benefits achieved by the utilization of surface mixing are worthy of further research. The utilization of the surface mixing in a continuous carbon dioxide capture process was suggested as a subject for the further research.

## ALKUSANAT

Diplomityön tarkoituksena oli selvittää pintasekoituksen hyödyntämisen vaikutuksia hiilidioksidin fysikaaliseen absorptioprosessiin. Tavoitteena oli tuottaa tutkimustietoa pintasekoituksen vaikutuksesta ja pyrkiä edesauttamaan tekniikan käyttöönottoa tulevaisuudessa.

Tämän diplomityön on tilannut CarbonReUse Finland Oy. Haluan kiittää yrityksen toimitusjohtajaa Timo Juutilaista tämän mielenkiintoisen tutkimustyön tarjoamisesta sekä hänen tiedoistaan ja neuvoistaan. Haluan myös kiittää työn tarkastajana ja ohjaajana toimintaa Tampereen teknillisen yliopiston Prof. Antti Oksasta hänen avustaan ja kommentistaan. Kiitän myös Mikkelin Ammattikorkeakoulun Kuitulaboratorion tutkimushenkilöstöä, erityisesti laitoksen johtajaa Tapio Tirriä ja tutkija DI Teijo Linnasta heidän avustaan tutkimuksen aikana.

Haluan vielä kiittää ystäviäni DI Lari-Matti Kuvajaa sekä DI Asko Toropaista heidän motivoivista kommenteistaan. Erityinen kiitos kuuluu avopuolisolleni Jenny Ruotsalaiselle saamastani tuesta ja kannustuksesta.

Lappeenranta, 15.5.2015

Ville Laitinen

# SISÄLLYSLUETTELO

<b>TIIVISTELMÄ.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ii</b>
<b>ALKUSANAT.....</b>	<b>iii</b>
<b>SISÄLLYSLUETTELO .....</b>	<b>iv</b>
<b>1. JOHDANTO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. HIILIDIOKSIDI .....</b>	<b>3</b>
2.1 Hiilen kiertokulku .....	3
2.2 Hiilidioksidi ilmakehässä .....	5
2.3 Hiilidioksidin vaikutus ilmastoon .....	6
<b>3. HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO.....</b>	<b>9</b>
3.1 Hiilidioksidin talteenotto energiateollisuudessa.....	9
3.1.1 Hiilidioksidin erotus ennen polttoa .....	10
3.1.2 Hiilidioksidin erotus polton jälkeen.....	11
3.1.3 Hiilidioksidin erotus happipolton avulla.....	12
3.1.4 Kehittyvät hiilidioksidin erotustekniikat.....	13
3.2 Hiilidioksidin talteenotto prosessiteollisuudessa .....	16
3.3 Hiilidioksidin talteenotto polttoaineenjalostuksessa .....	17
3.4 Talteenotetun hiilidioksidin varastointi.....	17
3.5 Hiilidioksidin hyötykäyttö.....	18
3.6 Hiilidioksidin talteenottoon liittyvät kustannukset .....	20
<b>4. POLTONJÄLKEINEN HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO.....</b>	<b>23</b>
4.1 Absorptio.....	23
4.1.1 Fysikaalinen absorptio .....	25
4.1.2 Kemiallinen absorptio .....	26
4.2 Adsorptio.....	28
4.3 Kalvoerotus .....	29
4.4 Muut menetelmät.....	30
<b>5. HIILIDIOKSIDIN FYSIKAALINEN ABSORPTIO VETEEN.....</b>	<b>32</b>
5.1 Vesi hiilidioksidin absorptioluottimena .....	32
5.1.1 Hiilidioksidin absorboituminen veteen .....	32
5.1.2 Henryn laki ja Le Châtelier'n periaate .....	33
5.1.3 Hiilidioksidin ja veden kemialliset reaktiot .....	35
5.2 Hiilidioksidin vesiabsorptioprosessi .....	36

5.3	Pintasekoitus.....	39
5.3.1	Pintasekoituksen vaikutus fysikaaliseen absorptioon .....	41
5.3.2	Absorboituneen hiilidioksidin määrän laskenta .....	43
<b>6.</b>	<b>KOKEELLINEN OSUUS .....</b>	<b>45</b>
6.1	Lähtökohdat.....	45
6.2	Koeajojärjestelyt.....	46
6.3	Koeajojen suorittaminen .....	49
6.4	Suoritetut koeajot .....	50
6.4.1	Koeajo 1. ....	51
6.4.2	Koeajo 2. ....	51
6.4.3	Koeajo 3. ....	52
6.4.4	Koeajo 4. ....	53
6.4.5	Koeajo 5. ....	53
<b>7.</b>	<b>KOETULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU .....</b>	<b>55</b>
7.1	Veteen liuenneen hiilidioksidin määrä.....	58
7.2	Absorptionopeus.....	60
7.3	Absorptionopeuksien vertailu referenssiprosessiin ja yhteenveto .....	64
7.4	Virhetarkastelu .....	66
<b>8.</b>	<b>YHTEENVETO .....</b>	<b>68</b>
	<b>LÄHTEET .....</b>	<b>70</b>

LIITE A: KOEAJOJÄRJESTELMÄN YHTEENVETO

LIITE B: VIRHE- JA LUOTETTAVUUSANALYYSI

LIITE C: KOEAJOMITTALAITTEIDEN KALIBROINTIMENETELMÄT  
JA -OHJEET

## LYHENTEET JA MERKINNÄT

### Lyhenteet

AMP	Amiini-2-metyyli-1-propanoli
CCS	<i>Carbon capture and storage</i> eli hiilidioksidin talteenotto ja varastointi
CLC	<i>Chemical looping combustion</i> eli hapen kantajiin perustuva poltto
CO	Hiilimonoksidi
CO <sub>2</sub>	Hiilidioksidi
DEA	Dietanoliamiini
EOR	<i>Enhanced Oil Recovery</i> eli Tehostettu öljyn talteenotto
IEA	<i>International Energy Agency</i>
IGCC	<i>Integrated gasification combined cycle</i> eli kaasutuskombivoimalaitos
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> eli hallitusten välinen ilmastopaneli
LNG	<i>Liquefied natural gas</i> eli nesteytetty maakaasu
MDEA	metyyldietanoliamiini
MEA	<i>Monomethanolamine</i> eli monometanoliamiini
N <sub>2</sub>	Typpi
NO <sub>x</sub>	Tyypin oksidit
O <sub>2</sub>	Happi
PSA	<i>Pressure swing adsorption</i> eli talteenottoprosessi, jossa regenerointi saadaan aikaan paineen muutoksella
PWS	<i>Pressurized Water Scrubbing</i> eli fysikaalinen vesiabsorptio
SO <sub>x</sub>	Rikkioksidit
VTT	Valtion teknillinen tutkimuskeskus

**Termit**

$C_A$	Komponentin A liukoisuus liuottimessa [g/l]
$K_H$	Hiilidioksidin liukoisuus fysikaalisessa liuottimessa [g/l]
$\Delta m$	Massan muutos [g]
$P_A$	Komponentin A osapaine [bar]
$R$	Yleinen kaasuvakio 8,31446 [J K <sup>-1</sup> *mol <sup>-1</sup> ]
$\Delta t$	Ajan muutos [s]
$v_{abs}$	Absorptionopeus [g/s]
$v_{abs,ps}$	Absorptionopeus pintasekoituksen avulla [g/s]
$v_{abs,es}$	Absorptionopeus ilman sekoitusta [g/s]



# 1. JOHDANTO

Ilmastomuutos on yksi nykyajan merkittävimmistä maailmanlaajuisista haasteista. Ilmaston lämpeneminen on kiihtynyt viime vuosikymmeninä ja maapallon keskilämpötilan uskotaan nousevan kiihtyvällä tahdilla tulevaisuudessakin. Keskilämpötilan uskotaan nousevan vuosisadan loppuun mennessä vajaasta kahdesta kuuteen celsiusastetta. Ilmaston lämpenemisellä on useita merkittäviä seurauksia, kuten esimerkiksi sään ääri-ilmiöiden voimistuminen, merenpinnan nousu ja jäätiköiden sulaminen. Merkittävän osan ilmaston lämpenemisestä uskotaan aiheutuneen ihmiskunnan tuottamista kasvihuonekaasuista. Hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ) on yksi vaikuttavimmista kasvihuonekaasuista ja sen määrään lisääntyminen maapallon ilmakehässä on aiheutunut suurelta osin fossiilisten polttoaineiden poltosta. Suurin osa energiantuotannon kannalta keskeisistä polttoaineista, kuten öljy, kivihiili ja maakaasu (lukuun ottamatta ydinvoimaa) synnyttävät hiilidioksidia palaessaan. [1] [2]

Ilmaston lämpenemisen hidastamiseksi on rajoitettava hiilidioksidipäästöjen syntyä. Hiilidioksidipäästöjen vähentämisen keskeisiä keinoja ovat energiatehokkuuden parantaminen sekä ydinvoiman ja uusiutuvien energialähteiden käytön lisääminen. Pitkällä aikavälillä nämä keinot eivät ole kuitenkaan riittäviä, vaan päästöjä on vähennettävä myös fossiilisia polttoaineita käyttävissä energiantuotantolaitoksissa. Tähän on esitetty osittaiseksi ratkaisuksi hiilidioksidin talteenottoa ja varastointia (CCS, eng. *Carbon Capture and Storage*). Tekniikan tavoitteena on ottaa hiilidioksidi talteen suurista lähteistä, kuten voima- ja teollisuuslaitosten savukaasuista. Hiilidioksidin talteenottoon on kehitetty useita menetelmiä, joiden investointi- ja käyttökustannukset ovat kuitenkin vielä suuria. Suurten kustannusten lisäksi haasteena on talteenotetun hiilidioksidin varastointi, johon ei vielä ole löydetty hyvin soveltuvaa ratkaisua. Hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin kehittäminen on tärkeää, sillä ihmiskunta on vielä pitkään riippuvainen fossiilisten polttoaineiden käytöstä. [2] [3]

Tämä diplomityö on osa savonlinnalaisen CarbonReUse Finland Oy yrityksen tuotekehitysprojektia, jossa päämääränä on kehittää tehokas ja kustannuksiltaan edullinen hiilidioksidin talteenottojärjestelmä. Tässä työssä tutkitaan edellä mainitun talteenottojärjestelmän fysikaalista absorptioprosessia, jossa hiilidioksidin absorptiota pyritään tehostamaan uudenlaisen pintasekoitusta hyödyntävän menetelmän avulla. Hiilidioksidin liuottimena tässä prosessissa käytetään vettä.

Hiilidioksidin absorptiomäärä ja absorptionopeus ovat keskeisimmät tekijät talteenotto-prosessin tehokkuuden määrittämisessä. Korkea absorptiomäärä ja suuri absorptionopeus mahdollistavat talteenotto-prosessin suunnittelemisen nykyisiä prosesseja pienemmäksi ja

tehokkaammaksi, mikä alentaa talteenoton investointi- ja käyttökustannuksia. Työn tarkoituksena on tutkia pintasekoituksen vaikutuksia hiilidioksidin absorptiomäärään ja absorptionopeuteen. Pintasekoituksen oletetaan kasvattavan hiilidioksidin absorpti nopeutta vähintään 50- kertaiseksi verrattuna ilman sekoitusta tapahtuvaan absorptionopeuteen.

Työn teoriaosuudessa käydään läpi hiilidioksidin talteenotto yleisellä tasolla. Tämän jälkeen selvitetään erilaisten polton jälkeisten hiilidioksidin talteenottomenetelmien ominaisuuksia ja soveltuvuuksia hiilidioksidin talteenottoon erilaisissa olosuhteissa. Lisäksi käsitellään hiilidioksidin fysikaalisen absorption teoriaa ja esitellään pintasekoituksen toimintaperiaate. Työn kokeellisen osion tutkimukset on suoritettu CarbonReUse Finland Oy:n omistamalla pintasekoittimella varustetulla panostoimisella sekoitusreaktorilla. Tutkimuksen aikana sekoitusreaktorilla tehtiin yhteensä viisi koeajoa, joista saatujen tulosten avulla arvioidaan pintasekoituksen hyödyntämisen vaikutuksia ja tehokkuutta. Saatujen tulosten perusteella tehdään ehdotelma mahdollisista jatkotutkimustarpeista.

## 2. HIILIDIOKSIDI

Tässä luvussa esitellään yleistä tietoa hiilidioksidista ja sen vaikutuksesta ilmastoon. Lisäksi käydään läpi hiilidioksidipäästöjen kasvuun liittyviä skenaarioita ja tulevaisuuden kuvia.

Hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ) on normaaliolosuhteissa väritön, hajuton, ilmaa raskaampi ja huonosti reagoiva kaasu. Suurina pitoisuuksina hiilidioksidi on terveydelle haitallinen. Hiilidioksidi on yhdestä hiili ja kahdesta happia atomista koostuva molekyyli. Kuvassa 2.1. on kuvattu hiilidioksidimolekyyli. [4]



*Kuva 2.1. Hiilidioksidimolekyyli [5].*

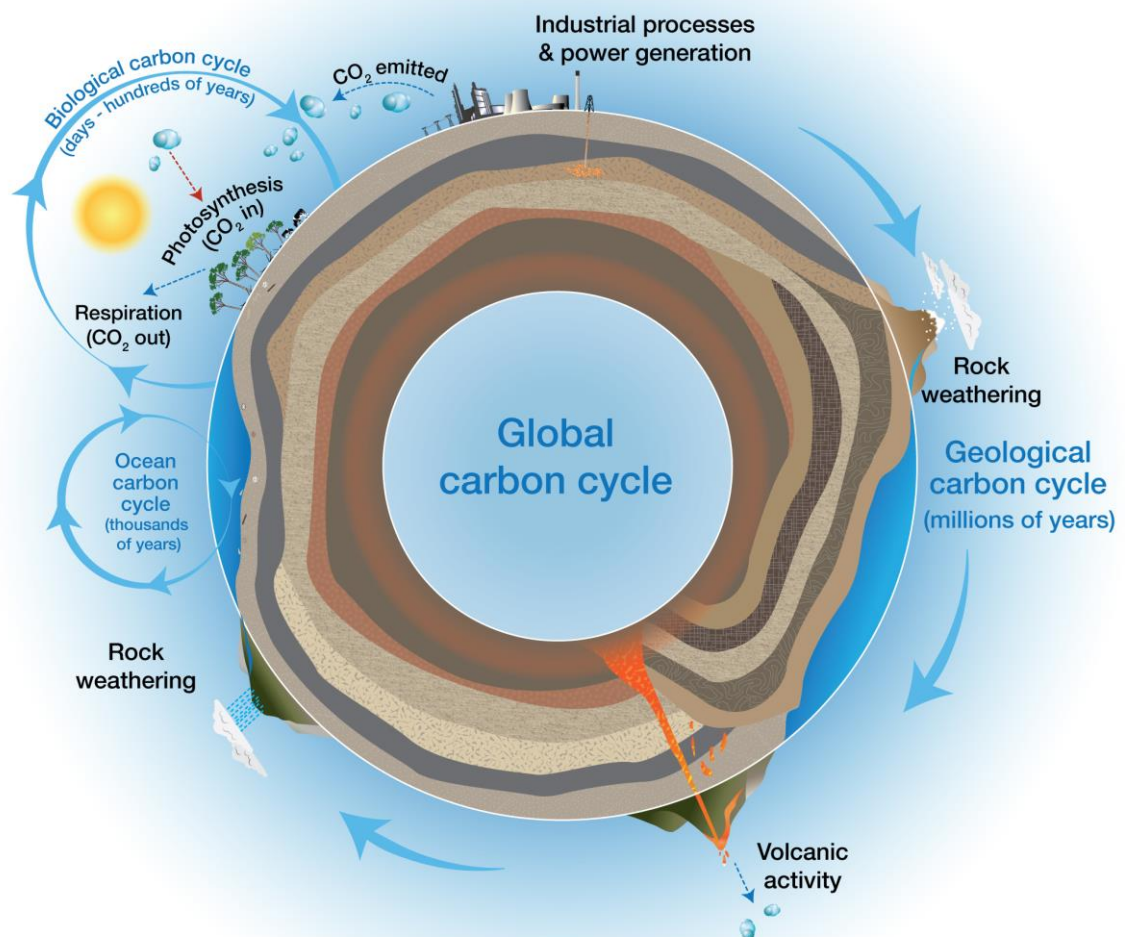
Hiilidioksidi on tärkeä raaka-aine kasveille. Kasvit käyttävät hiilidioksidia yhteyttämiseen, eli orgaanisten yhdisteiden valmistukseen. Luonnossa hiilidioksidia syntyy elollisten organismien hajotessa ja soluhengityksessä. Lisäksi hiilidioksidia syntyy hiilipitoisten aineiden, kuten fossiilisten polttoaineiden, palamistuotteena. Ilmakehässä hiilidioksidia esiintyy keskimäärin noin 0,03 %. [6]

### 2.1 Hiilen kiertokulku

Hiili kiertää maapallolla jatkuvasti erilaisten varastojen välillä. Hiilen kiertokulku tarkoittaa hiilen kiertoa ilmakehän, maaperän ja vesistöjen välillä. Ilmakehän hiilidioksidi sitoutuu kasveihin yhteyttämisen, josta hiili vapautuu soluhengityksen ja lahoamisen kautta. Tätä kutsutaan hiilen biologiseksi kierroksi. [1]

Hiilidioksidi sitoutuu ilmakehästä myös vesistöjen pintakerrokseen, josta osa vapautuu takaisin ilmakehään. Osa veteen sitoutuneesta hiilidioksidista sitoutuu leväperäisiin kasvistoihin. Valtamerissä osa leväkasvustoista vajoaa hajotessaan syvemmälle mereen, jolloin hiilidioksidi siirtyy syvempiin vesikerrokseen. Tällöin hiilidioksidi ei pääse siirtymään välittömästi takaisin ilmakehään, vaan se varastoituu meren pohjakerrokseen. Merivesien virtaukset kierrättävät hitaasti syvimpiä vesikerroksia, jolloin hiilen kierto meressä saattaa kestää tuhansia vuosia. Tätä hiilen kiertoa merissä kutsutaan biologiseksi hiilipumpuksi. [1]

Hitain hiilen kierto on geologinen kierto, jossa hiili sitoutuu maaperään miljooniksi vuosiksi. Geologisista varastoista ja sitoutumista hiili voi vapautua ilmakehään maaperän muokkauksen seurauksena, tuliperäisen toiminnan kautta, fossiilisia kivettyymiä rikkomalla ja fossiilisia polttoaineita polttamalla. Kuvassa 2.4. on esitetty hiilen kiertokulku. [7]



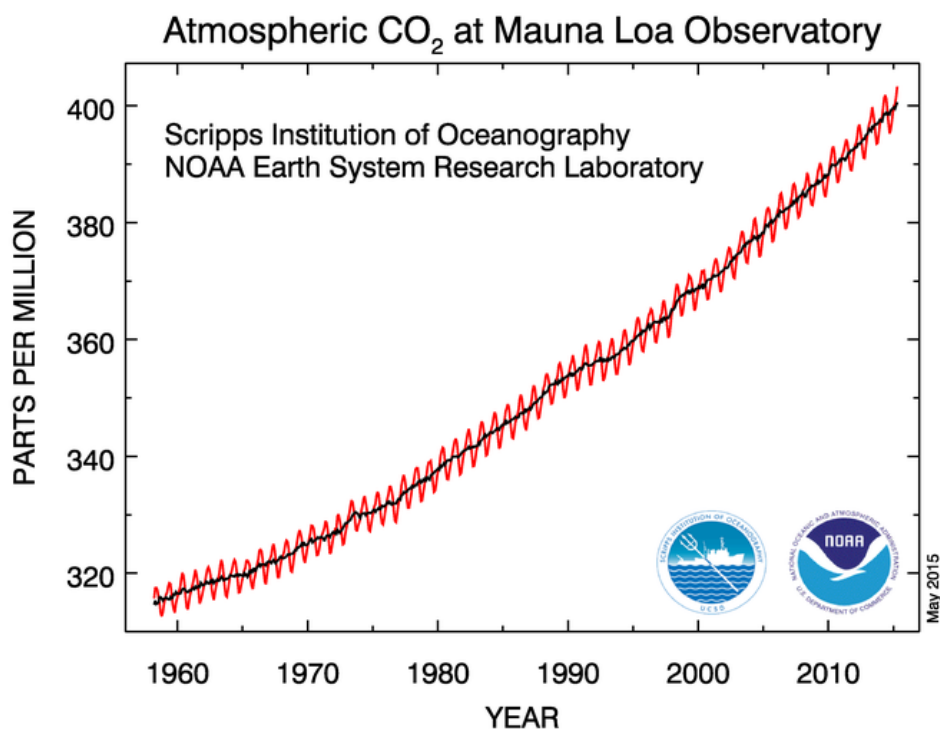
© CO2CRC

**Kuva 2.2.** Hiilen normaali kiertokulku [8].

Lähiaikojen nopeat muutokset maapallon kasvillisuuden ja etenkin suurten sademetsäalueiden vähentyminen vaikuttavat hiilen normaaliin kiertokulkuun. On arvioitu, että tulevaisuudessa vesistöt ja kasvipeitteet eivät pysty varastoimaan hiiltä nykyisiä määriä, vaan yhä suurempi osa hiilestä siirtyy ilmakehään. Tämä, yhdessä fossiilisten polttoaineiden polton kanssa, nopeuttaa ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvua ja lisäävät kasvihuoneilmiön vaikutuksia nopeammin kuin on tähän mennessä arvioitu. [1]

## 2.2 Hiilidioksidi ilmakehässä

Hiilidioksidin pitoisuutta ilmakehässä on mitattu 1950-luvulta lähtien. Napajäätiköiltä kerätyistä näytteistä on pystytty määrittämään ilmakehän hiilidioksidipitoisuus hyvin pitkälle ennen ihmiskunnan teollistumisen aikaa. Näytteiden ja mittausten tulokset osoittavat, että ilmakehän hiilidioksidipitoisuus on noussut teollistumista edeltävältä ajalta n. 280 ppm (eng. *parts per million, tilavuuden miljoonasosa*) nykyhetken n. 400 ppm [9]. Hiilidioksidin pitoisuus on siis kasvanut ilmakehässä yli 40 % ja sen kasvu jatkuu edelleen, keskimäärin n. 2 ppm:n vuosivauhdilla. Kuvassa 3.2. on esitetty ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden mittaustulokset vuodesta 1958 alkaen. [1]

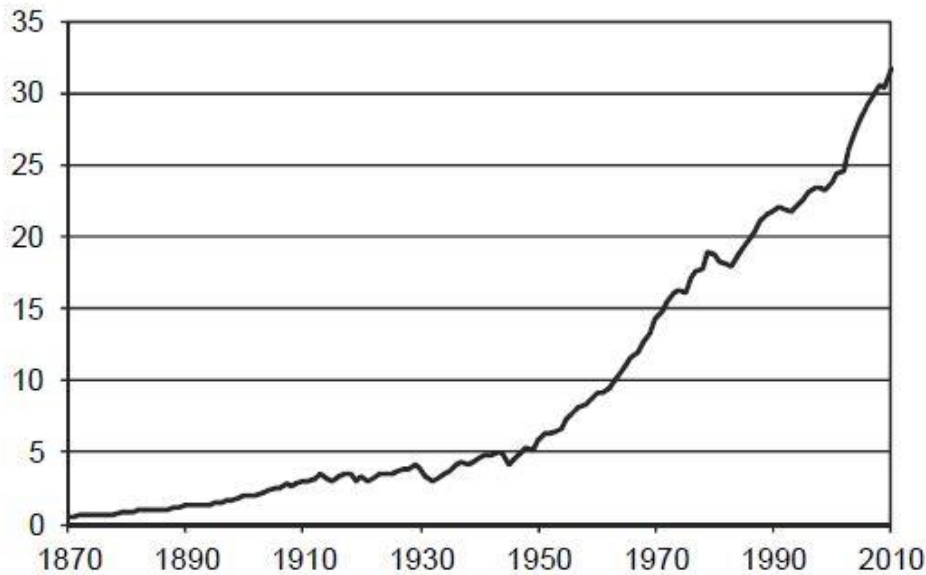


**Kuva 2.3.** Ilmakehän CO<sub>2</sub> -pitoisuuden kehitys vuodesta 1958 alkaen. Mittaus on suoritettu Mauna Loan havaintoasemalla Havaijilla [10].

Suurin osa hiilidioksidipitoisuuden kasvusta aiheutuu fossiilisten polttoaineiden, kuten öljyn, kivihiilen ja maakaasun, poltosta. Vuonna 2012 maailmassa tuotettiin n. 31,7 gigatonnia (Gt) hiilidioksidipäästöjä, josta n. 82 % oli peräisin fossiilisista polttoaineista [2]. Toinen syy hiilidioksidipäästöjen nopeaan kasvuun on trooppisten metsien tuhoaminen.

On arvioitu, että 1990-luvulla trooppisten metsien tuhoamisesta vapautui n. 0,5 – 2,7 Gt hiiltä. Kuvassa 2.3. on esitetty vuosittaisten hiilidioksidipäästöjen kehitys. [1]

GtCO<sub>2</sub>



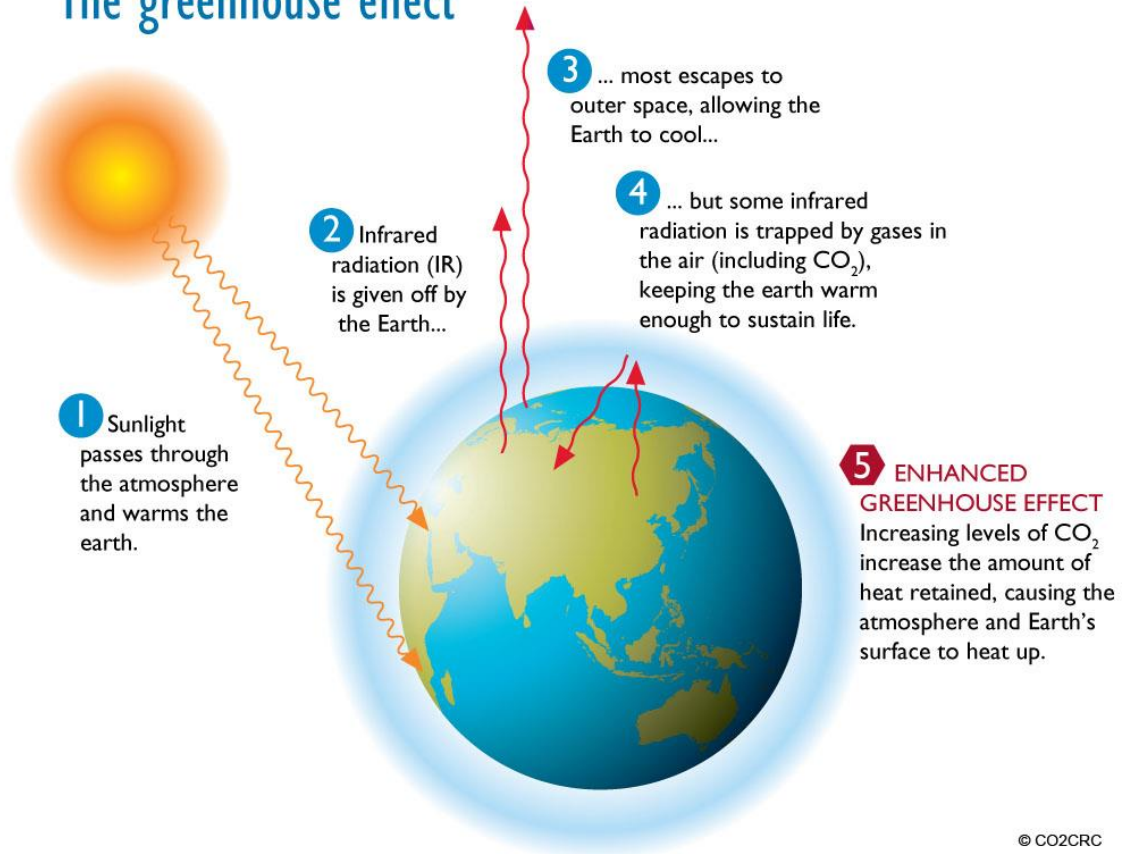
**Kuva 2.4.** Vuosittaisten hiilidioksidipäästöjen kehitys vuodesta 1870 alkaen [2].

Viime vuosien vuosittainen hiilidioksidipäästöjen kasvu on ollut n. 3,2 %, joka vastaa n. 1,0 Gt vuosittaista päästöjen kasvua [11].

## 2.3 Hiilidioksidin vaikutus ilmastoon

Viimeisten vuosikymmenten aikana, maapallon alailmakehän ja merien keskilämpötila on noussut maailmanlaajuisesti. Tätä ilmiötä kutsutaan ilmaston lämpenemiseksi tai ilmaston muutokseksi. Ilmaston lämpenemisen aiheuttaa niin kutsuttu kasvihuoneilmiö. Kasvihuoneilmiössä ilmakehä päästää lävitseen auringosta tulevan lyhytaaltoisen säteilyn, mutta estää tehokkaasti maanpinnalta tulevan pidempiaaltoisen lämpösäteilyn poistumisen. Kuvassa 2.5. on esitetty kasvihuoneilmiön periaate. [12]

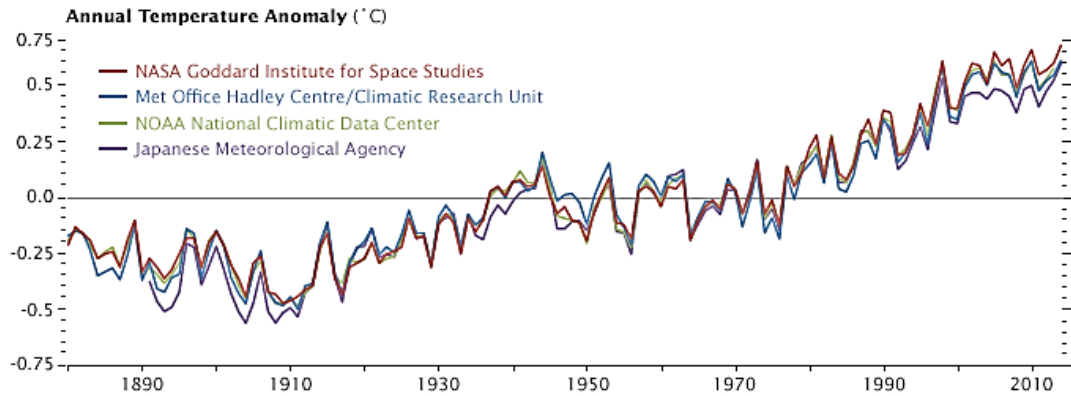
## The greenhouse effect



**Kuva 2.5.** Kasvihuoneilmiön periaate [13].

Kasvihuoneilmiön aiheuttavat kasvihuonekaasut, joiden vaikutus perustuu niiden kykyyn absorboida auringon säteilemää ja maasta emittoituvaa infrapunaista säteilyä. Hiilidioksidi on merkittävin ihmiskunnan tuottama kasvihuonekaasu. [1]

Ilmaston lämpötila on noussut maailmanlaajuisesti n. 0,7 °C viimeisen sadan vuoden aikana ja lämpötilan nousun uskotaan kiihtyvän entisestään [14]. Lämpötilan nousun uskotaan aiheutuneen kasvihuoneilmiöstä [1]. Kuvassa 2.5. on esitetty usean ympäristöviranomaisen mittaushistoria maapallon keskilämpötilan poikkeamasta.



**Kuva 2.6.** Usean ympäristöviranomaisen mittaama vuosittaisen keskilämpötilan poikkeama [15].

Lämpötilan kohoamisen vaikutuksesta jäätiköiden ja vuoristojen lumipeitteiden sulaminen on vauhdittunut, mikä aiheuttaa merenpinnan nousua. Myös sään ääri-ilmiöiden uskotaan voimistuvan ilmastomuutoksen vaikutuksesta, jolloin tulvat, rankkasateet ja kuivuus lisääntyvät. [1]

Ilmaston lämpeneminen on vaarallinen ilmiö, minkä vuoksi sitä pyritään rajoittamaan esimerkiksi useiden kansainvälisten päästösopimuksien avulla. Tehokkain keino hillitä ilmaston lämpenemistä, on hiilidioksidia tuottavien fossiilisten polttoaineiden käytön merkittävä rajoittaminen [12].



### 3. HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO

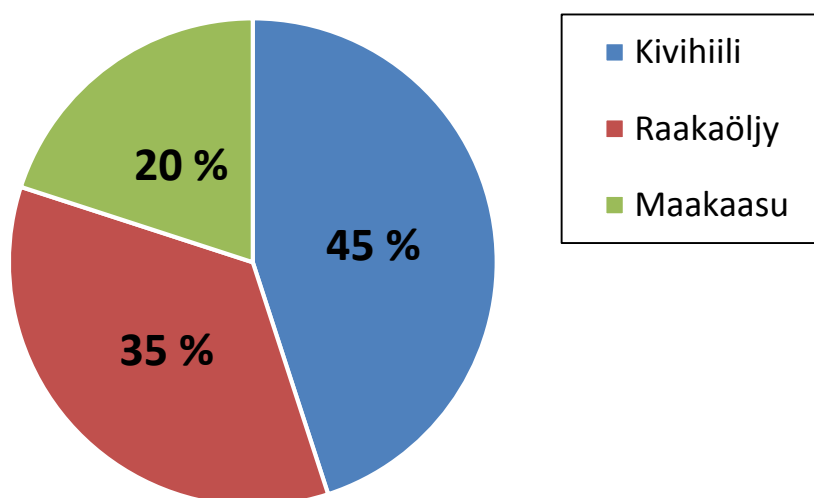
Hiilidioksidin talteenoton (CCS, eng. *Carbon Capture and Storage*) tarkoituksena on vähentää hiilidioksidipäästöjä ilmakehään. Toinen tarkoitus talteenotolla on tuottaa hiilidioksidivirta, joka soveltuu uudelleen käytettäväksi, kuljetettavaksi tai varastoitavaksi. Hiilidioksidia voidaan erottaa ja ottaa talteen erilaisista prosessikaasuista tai savukaasuista. Hiilidioksidin talteenottoprosesseja käytetään esimerkiksi maakaasun puhdistuksessa, osana ammoniakkin valmistusprosessia ja puhtaan hiilidioksidin valmistukseen tähtäävissä prosesseissa. Tulevaisuudessa tekniikka tullaan käyttämään esimerkiksi hiilivoimalaitosten hiilidioksidipäästöjen vähentämisessä. [16]

Tässä luvussa käydään läpi yleisimmät menetelmät ja tekniikat hiilidioksidin erotukselle ja talteenotolle eri teollisuuden alueilla. Luvussa esitetään myös hiilidioksidin varastointiin ja hyötykäyttöön liittyviä vaatimuksia, sekä käydään lyhyesti läpi hiilidioksidin talteenottoon ja erotukseen liittyviä kustannuksia.

#### 3.1 Hiilidioksidin talteenotto energiateollisuudessa

Sähkön- ja lämmöntuotannon synnyttämät hiilidioksidipäästöt olivat vuonna 2012 noin 13,3 Gt, joka vastaa n. 42 % koko maailman hiilidioksidipäästöistä [2]. Kuvassa 3.1. on esitetty vuosittaisten energiantuotantoon liittyvien hiilidioksidipäästöjen jakautuminen käytetyn polttoaineen mukaan.

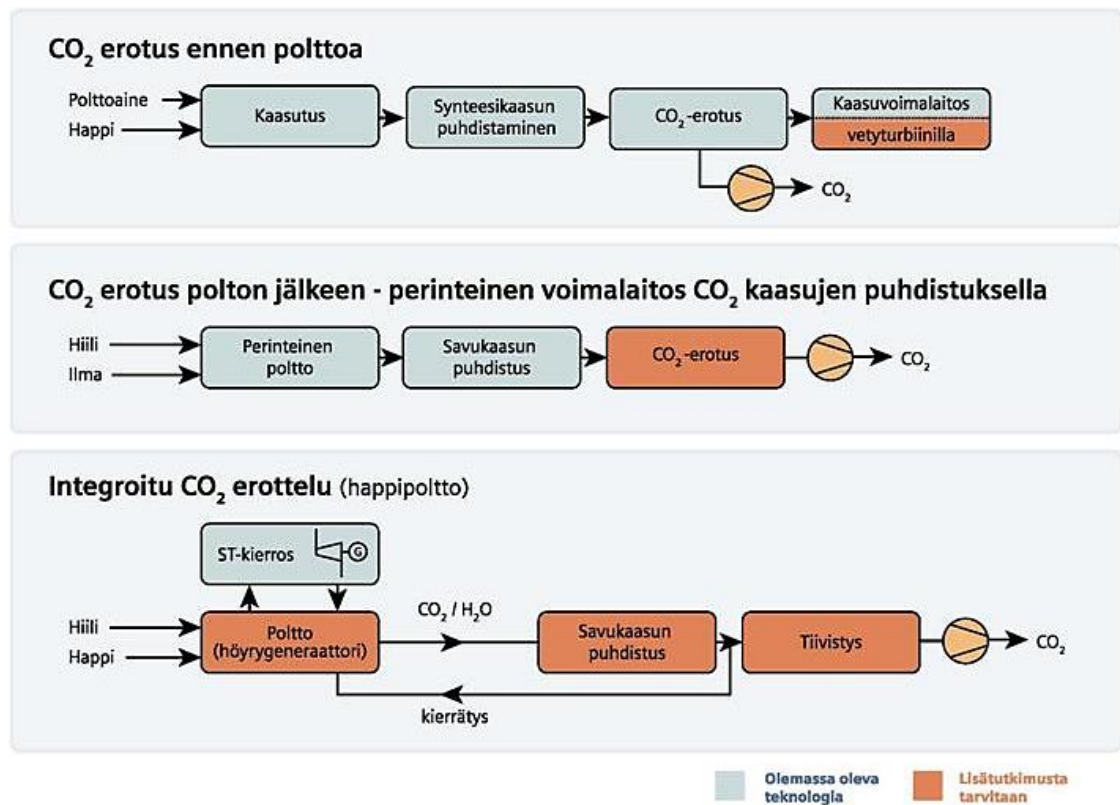
**Vuosittaisten hiilidioksidipäästöjen jakautuminen  
käytetyn polttoaineen mukaan [%]**



**Kuva 3.1.** Vuosittaisten energiantuotantoon liittyvien hiilidioksidipäästöjen jakautuminen käytetyn polttoaineen mukaan [2].

Suurimman osan näistä hiilidioksidipäästöistä tuottavat fossiilisia polttoaineita käyttävät voimalaitokset, minkä vuoksi hiilidioksidin talteenotto- ja erotustekniikoiden kehitys on keskittynyt voimalaitoskäyttöön [3].

Hiilidioksidin erotukseen ja talteenottoon energiateollisuudessa käytetään nykyisin kolmea eri perusmenetelmää: ennen polttoa tehtävä hiilidioksidin erotus, polton jälkeinen erotus ja erotus happipolton avulla [16]. Kuvassa 3.2. on esitetty kolmen peruserotusmenetelmän toimintaperiaatteet. Erotusprosessin jälkeen hiilidioksidi usein paineistetaan jatkokäsittelyä varten. [3]



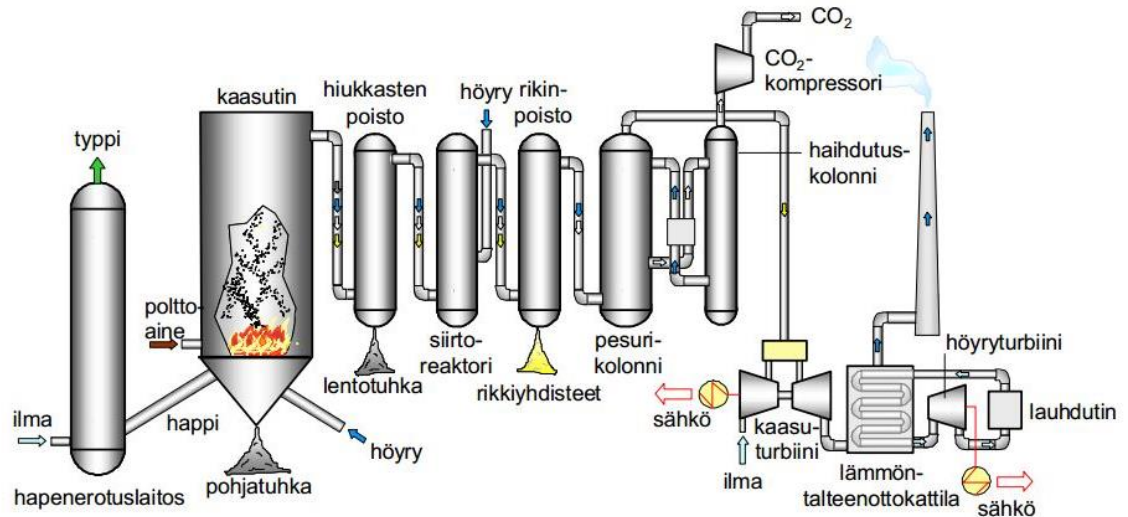
**Kuva 3.2.** Hiilidioksidin erotusmenetelmät energiateollisuudessa [17].

Suurin tekninen haaste hiilidioksidin talteenottoprosessissa on vähentää sen tarvitsemaa energiankäyttöä, joka muodostaa suurimman osan talteenottoprosessin kustannuksista. Tällä hetkellä talteenottoprosessin käyttökustannukset ovat ilman varastointia ja kuljetusta n. 40 – 50 €/CO<sub>2</sub>-tonni [16].

### 3.1.1 Hiilidioksidin erotus ennen polttoa

Ennen polttoprosessia tapahtuvassa hiilidioksidin erotus- ja talteenottoprosessissa (eng. *pre-combustion capture*) käytettävä kiinteä tai nestemäinen polttoaine kaasutetaan polttoaasuseokseksi, jonka pääkomponentit ovat vety, hiilidioksidi ja hiilimonoksidi. Tuotetusta kaasuseoksesta erotetaan laitteistolle ja ympäristölle haitalliset komponentit, kuten

hiukkaset, ammoniakki, rikkiyhdisteet ja vetysyanidi. Kaasu käsitellään myös vesikaasinsiirtoreaktiossa happi/höyry-seoksella, jolloin hiilimonoksidi muuntuu hiilidioksidiksi. Näin tuotettu tuotekaasu sisältää pääasiassa vetyä ja hiilidioksidia. Tällöin hiilidioksidin suhteellinen osapaine on korkea ja hiilidioksidi voidaan erottaa tuotekaasusta esimerkiksi fysikaalisen absorption avulla. Absorptiolla tarkoitetaan fysikaalista tai kemiallista ilmiötä, jossa atomit, molekyylit tai ionit pidäytyvät liuottimeen. Kuvassa 3.3 on esitetty ennen polttoa tapahtuvan hiilidioksidin erotusmenetelmän periaate. [16] [3]



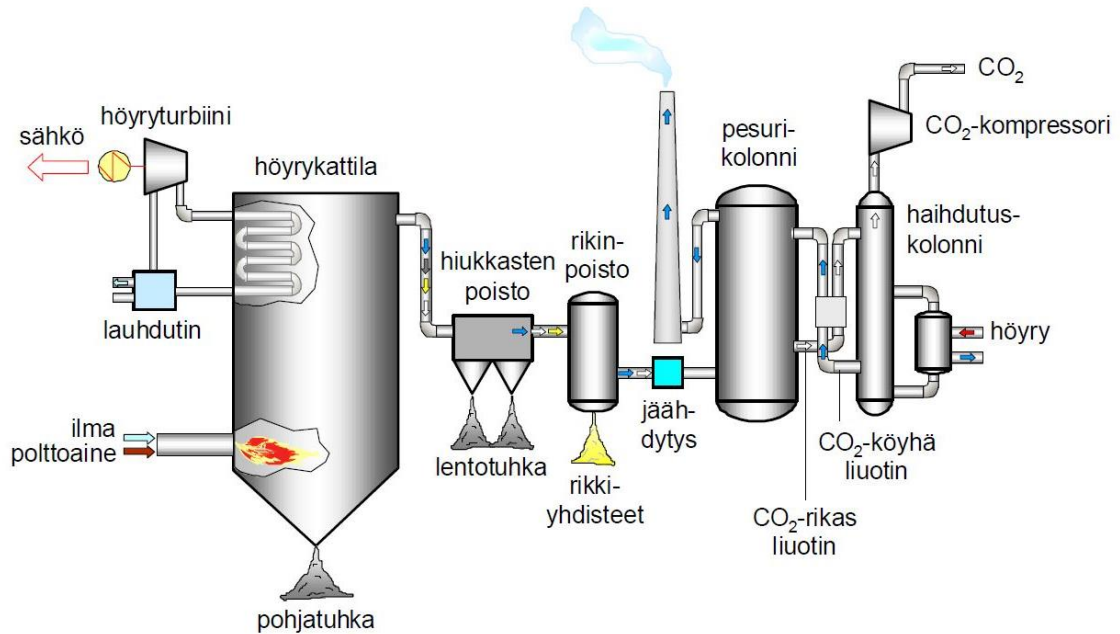
**Kuva 3.3.** Hiilidioksidin talteenotto tuotekaasusta ennen polttoa, kaasutus eli IGCC-voimalaitoksessa [16].

Erotettu hiilidioksidi kompressoitaa ja siirretään jatkokäyttökohteeseen tai varastoon. Hiilidioksidin erotuksen jälkeen vetyrikas tuotekaasu johdetaan kaasuturbiinille poltettavaksi [16].

### 3.1.2 Hiilidioksidin erotus polton jälkeen

Polton jälkeisessä talteenotossa (eng. *post-combustion capture*) hiilidioksidi erotetaan polttoaineen ja ilman poltossa syntyneistä savukaasuista. Hiilidioksidin pitoisuus savukaasuissa vaihtelee poltto-olosuhteista ja käytetystä polttoaineesta riippuen, mutta on luokkaa 3–15 tilavuusprosenttia (til- %). Yleisimmin hiilidioksidin erottamiseen savukaasuista on suunniteltu käytettäväksi kemiallisia tai fysikaalisia liuottimia absorptioprosessissa. Käytettäessä kemiallisia liuottimia, on savukaasusta ennen erotusprosessia poistettava hiukkaset ja happamat komponentit, kuten rikkioksidit ( $\text{SO}_x$ ) ja typenoksidit ( $\text{NO}_x$ ), jotka aiheuttavat kemiallisen liuottimen kemiallista hajoamista. Fysikaaliset liuottimet eivät ole yhtä herkkiä mainituille komponenteille, mutta haitallisten hiukkasten ja yhdisteiden suodatus on silti edullista, sillä liuottimen happamuuden noustessa liuottimen hiilidioksidin erotuskyky laskee. [16] [3]

Erotus tapahtuu johtamalla savukaasu erotuspesuriin, jossa kierrätettävä liuotin absorboi, eli liuottaa hiilidioksidin itseensä savukaasusta. Tämän jälkeen hiilidioksidirikas liuos johdetaan haihdutuskolonnein, jossa fysikaalisella muutoksella, kuten painetta ja/tai lämpötilaa muuttamalla liuottimeen absorboitunut hiilidioksidi erotetaan. Erotuksen jälkeen liuotin johdetaan regeneroinnin jälkeen takaisin erotuspesuriin ja kaasumainen hiilidioksidi voidaan johtaa hyötykäyttöön toiseen prosessiin tai paineistaa varastointia varten. Kuvassa 3.4. on esitetty polton jälkeisen kemiallista liuotinta käyttävän hiilidioksidin talteenottojärjestelmän toimintaperiaate. [3]



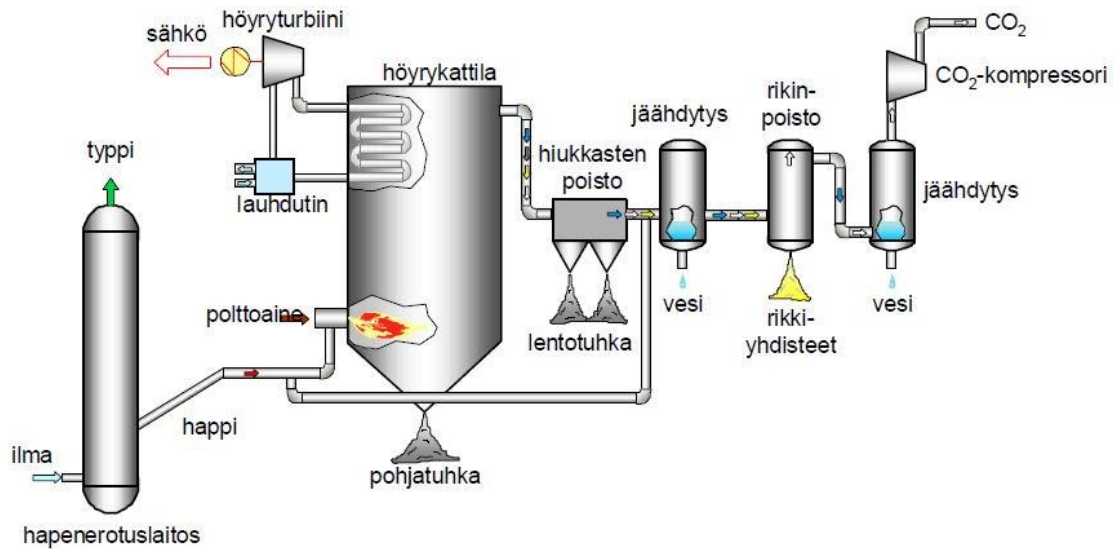
**Kuva 3.4.** Polton jälkeisen hiilidioksidin talteenoton periaate [3].

Polton jälkeisen hiilidioksidin talteenoton suurin etu on sen soveltuvuus suureen osaan jo olemassa olevia fossiilisia polttoaineita polttavia voimalaitoksia. Hiilidioksidin osapaine kaasussa on kuitenkin alhainen, mikä asettaa suuret vaatimukset absorboivalle liuottimelle. [16]

### 3.1.3 Hiilidioksidin erotus happipolton avulla

Happipoltossa (eng. *oxy-fuel combustion*) polttoaine poltetaan puhtaan hapen ja takaisin-kierrätetyn savukaasun seoksessa, jolloin syntyvä savukaasu ei sisällä normaalin polttoilman sisältävää typpeä. Syntyvän savukaasun hiilidioksidipitoisuus onkin happipoltossa korkea, n. 80 – 95 til- % kuivassa savukaasussa [16]. Korkean hiilidioksidin osapaineen ansiosta hiilidioksidin erotus on helpompaa ja halvempaa, kuin normaalissa poltossa syntyvästä savukaasusta. Hiilidioksidin lisäksi happipoltossa syntyvä savukaasu sisältää vettä, jäännöshappea sekä polttoaineesta peräisin olevia päästökomponentteja, kuten  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  ja  $\text{HCl}$ , jotka poistetaan hiilidioksidin käsittelyn yhteydessä. Happipolttolaitos

koostuu happitehtaasta, voimalaitoksesta ja hiilidioksidin käsittely-yksiköstä [3]. Kuvassa 3.5. on esitetty happipolttolaitoksen toimintaperiaate.

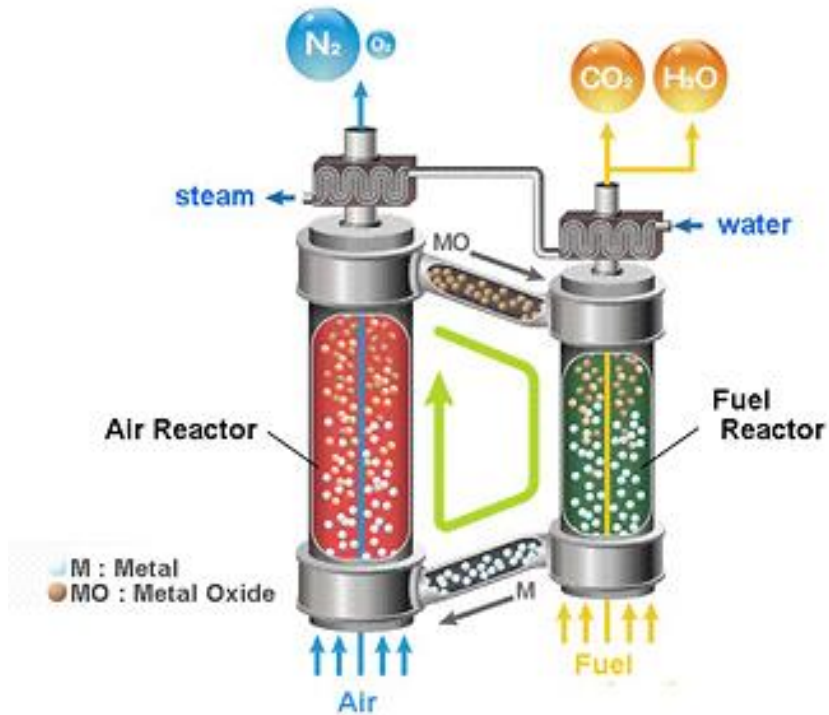


**Kuva 3.5.** Happipolton avulla tehtävä hiilidioksidin erotus [3].

Tavallisen ja happipolttua käyttävän voimalaitoksen merkittävimminä eroina ovat happipolton vaatima happitehdas sekä hiilidioksidin erotukseen tarvittavat prosessilaitteet. Nämä lisäävät laitoksen sähkönkulutusta ja laskevat sähköntuotannon hyötysuhdetta noin 6 – 13 % -yksikköä [16]. Happipolton tekniikkaa kehitetään jatkuvasti hyötysuhteen pudotuksen minimoimiseksi, esimerkiksi kehittämällä happilaitoksen toimintaan uusia hapen erotustekniikoita ja hyödyntämällä sekä optimoimalla laitoksen komponenttien mahdollisia integraatiota. Happipoltto on kuitenkin vielä demonstroituvaiheessa. [3]

### 3.1.4 Kehittyvät hiilidioksidin erotustekniikat

Hiilidioksidin erotusta ja talteenottoa käsiteltävästä kaasusta voidaan tehdä monin tavoin. Yksi lupaavimmista tulevaisuuden hiilidioksidin erotusmenetelmistä on hapen kantajien avulla tapahtuva poltto (CLC, eng. *Chemical Looping Combustion*), jota voidaan verrata happipolttoon. Hapen kantajiin perustuvassa poltossa, happipolton vaatima happitehdas korvataan hapetusreaktorilla, joka sisältää hapenkantaja partikkeleita. Polttoaineen poltto jaetaan kahteen erilliseen hapetus- ja pelkistysreaktioon erillisissä reaktoreissa hapenkuljetuspartikkeleita käyttämällä. Palaminen jaetaan kahteen kaasulukolla erotettuun reaktoriin. Kuvassa 3.6. on esitetty hapenkantajiin perustuvan erotusmenetelmän toimintaperiaate. [3]



**Kuva 3.6.** Hapenkantajiin perustuva hiilidioksidin erotusmenetelmän (CLC) toimintaperiaate [18].

Hapenkantajiin perustuvassa erotusmenetelmässä saadaan aikaan savukaasuvirta, joka ei sisällä typpeä, vaan koostuu lähes täysin hiilidioksidista ja vedestä. Tällöin hiilidioksidin erottaminen on tehokkaampaa ja edullisempaa. Hapetus- ja pelkistysreaktoreina voisivat olla tyypiltään esimerkiksi leijupetireaktoreita. Hapenkantajiin perustuva hiilidioksidin erotusmenetelmä on yksi tutkituimmista erotusmenetelmistä tällä hetkellä. Menetelmän uskotaan tulevan edullisemmaksi verrattuna nykyisin käytössä oleviin menetelmiin. [3]

Tällä hetkellä on olemassa jo useita kaupallisesti hyödynnettäviä tekniikoita, mutta kehitystyötä uusien ja tehokkaiden vaihtoehtojen ja tekniikoiden osalta tehdään jatkuvasti. Seuraaviin taulukoihin 3.1. ja 3.2. on kerätty nykyisiä ja kehitteillä olevia potentiaalisia erotustekniikoita.

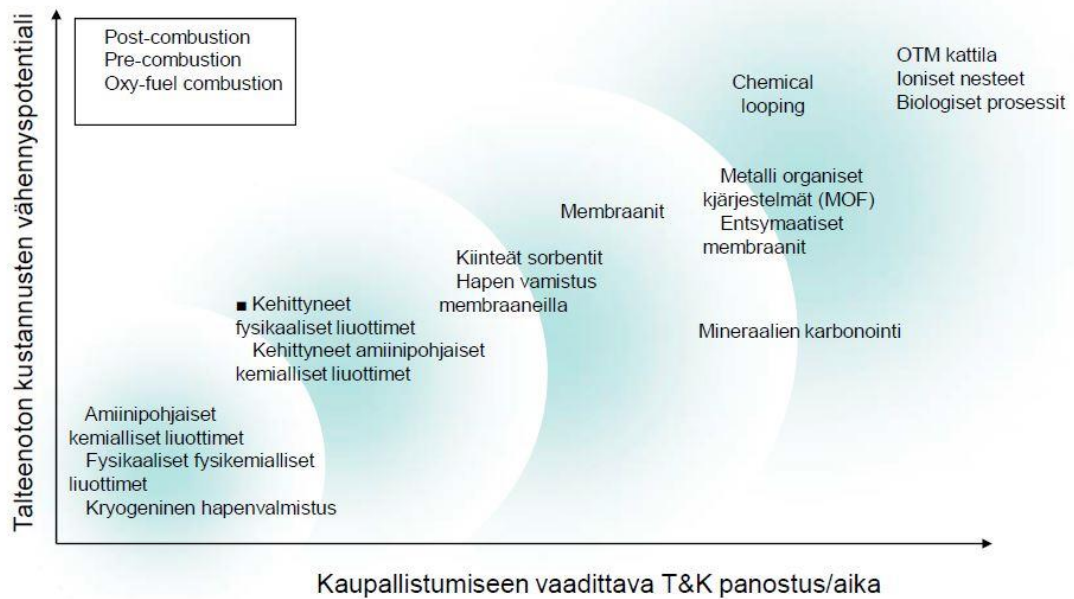
**Taulukko 3.1.** Erilaiset hiilidioksidin erotustekniikat [19].

<b>Erotustekniikka</b>	<b>Talteenotto ennen polttoa</b>	<b>Talteenotto polton jälkeen</b>	<b>Talteenotto happipolton avulla</b>
<b>Absorptio</b>	Kemialliset liuottimet (MEA, MDEA) Fysikaaliset liuottimet (vesi, Rectisol, Selexol)	Kemialliset liuottimet (MEA, MDEA) Fysikaaliset liuottimet (vesi, Rectisol, Selexol)	
<b>Adsorptio</b>	Zeoliitit, aktiivihili, hydrotalsiitit, silikaatit	Zeoliitit, aktiivihili molekyyliuodatus, karbonaatit, hapen kantajat	Zeoliitit, aktiivihili molekyyliuodatus, hapen kantajat
<b>Membraanit</b>	Metallimembraani WGS reaktorit, ionikuljetus membraanit	Polymeerimembraanit, immobilisoidut neste-membraanit	Polymeerimembraanit, ionikuljetus membraanit, aktiivihili molekyyliuodatus
<b>Kryotekniikka</b>	CO <sub>2</sub> nesteytys, kryogeenit + membraanit	CO <sub>2</sub> nesteytys, kryogeenit + membraanit	Tislaus

Näistä polton jälkeiset erotustekniikat, eli kemialliset ja fysikaaliset absorptioprosessit, ovat tällä hetkellä käytetyimmät erotustekniikat. Liuottimiin perustuvat erotusjärjestelmät voidaan asentaa jo olemassa oleviin voimalaitoksiin ja kaupallisia ratkaisuja on tarjolla useita. Haittapuolina näissä tekniikoissa on suuri prosessin vaatima energiantarve sekä korkeat investointi- ja käyttökustannukset. Polttoa ennen tapahtuvan hiilidioksidin erotusratkaisun etuna on alhainen energiantarve erotusprosessissa. Haittapuolena on tekniikan soveltuvuus vain kaasutuslaitokseen. Happipoltoon perustuvien erotustekniikoiden edut ovat tehokas ja edullinen hiilidioksidin erottaminen. Kuitenkin hapen valmistukseen tarvitaan paljon energiaa ja happilaitoksen asentaminen ja käyttöönotto voimalaitoksessa on kallista. [20]

Tulevaisuuden kehittyvät erotustekniikat perustuvat erilaisiin erotuskalvoihin eli membraaneihin, edellä mainittuihin hapenkantajiin, uusiin nestemäisiin liuottimiin ja kiintoainesorbentteihin [3]. Kuvassa 3.7. on esitelty kehittyvien hiilidioksidin erotustekniikoiden kehitystilannetta ja erotuspotentiaalia.





**Kuva 3.7.** Kehittyvät hiilidioksidin erotustekniikat sekä niiden kustannusedut ja kehitystilanne [16].

Lupaavia erotustekniikoita ovat myös metalli-orgaanisiin materiaaleihin, biologisiin prosesseihin ja entsyymaattisiin membraaneihin perustuvat tekniikat, mutta ne ovat vielä varhaisessa kehitysvaiheessa [3]. Tulevaisuudessa hiilidioksidin talteenotto tullaan todennäköisesti järjestämään usealla eri erotustekniikalla ja mahdollisesti niiden integraatioilla.

### 3.2 Hiilidioksidin talteenotto prosessiteollisuudessa

Teollisuuden prosessien tuottamat suorat ja epäsuorat hiilidioksidipäästöt olivat vuonna 2012 yhteensä n. 8,0 Gt, joka vastaa 25 % maailman hiilidioksidipäästöistä [2]. Näistä suoria päästöjä oli 6,5 Gt, joista teräs-, mineraali- sekä kemia- ja petrokemiateollisuus synnyttivät lähes kolme neljäsosaa päästöistä. Prosessiteollisuuden kaasuissa hiilidioksidin osapaine on usein korkea, minkä vuoksi hiilidioksidin erotus niistä olisi edullisempaa, kuin energiateollisuuden savukaasuista. Prosessiteollisuuden suurten yksiköiden vähäinen määrä energiantuotantolaitoksiin verrattuna pienentää kuitenkin erotustekniikoiden soveltamispotentiaalia. [2] [16]

Terästeollisuudessa hiilidioksidia voidaan ottaa talteen useilla tekniikoilla, kuten savukaasupesurilla tai happimasuunilla. Ammoniakin tuotannossa hiilidioksidia otetaan jo talteen urean valmistusta varten, mutta osa jätetään hyödyntämättä. Sementtiteollisuuden kalkinpolttoprosessissa olisi mahdollista hyödyntää energiatuotannossa käytettäviä hiilidioksidin erotusmenetelmiä, mutta seurauksena olisi sementin hinnan nousu 40 – 90 %. Paperi- ja massateollisuudessa hiilidioksidin talteenoton tekee epäedulliseksi käytettävän polttoaineen suuri biomassaosuus. Myös vedyn ja tiettyjen kemikaalien valmistuksen yhteydessä tehdään hiilidioksidin erottamista. [3]



### 3.3 Hiilidioksidin talteenotto polttoaineenjalostuksessa

Polttoaineentuotannosta ja -jalostuksesta aiheutuvat hiilidioksidipäästöt ovat noin 1550 megatonnia (Mt) vuosittain, josta jalostustoiminta synnyttää noin kaksi kolmasosaa ja polttoaineen tuotanto noin yhden kolmasosan päästöistä [2].

Polttoaineen valmistus ja jalostus tuottavat suuria määriä hiilidioksidia. Useissa näissä prosesseissa hiilidioksidin osapaine prosessikaasussa on korkeampi kuin energiantuotannon savukaasuissa, joten hiilidioksidin erotus on helpompaa ja edullisempaa. Uusimpia hiilidioksidia tuottavia prosesseja ovat biopolttoaineen jalostusprosessit, jotka yleistyvät nopeaa vauhtia ja lisäävät hiilidioksidin erotuspotentiaalia. Euroopan unionilla on tavoite lisätä biopolttoaineiden osuutta käytetyistä liikenteen polttoaineista 10 prosenttiin vuoteen 2020 mennessä. Toteutuessaan tämä nostaisi Euroopan biojalostamoiden tuottamien vuosittaisten hiilidioksidipäästöjen määrät kymmeniin miljooniin tonneihin vuonna 2020. [16] [21]

### 3.4 Talteenotetun hiilidioksidin varastointi

Talteenotetun hiilidioksidin laadulliset vaatimukset ja tarvittavat käsittelyt määräytyvät hiilidioksidin käyttökohteen mukaan. Polttoprosessista talteenotetussa hiilidioksidissa on mukana lähes aina epäpuhtauksia, jotka ovat yleisimmin inerttejä kaasuja, kuten typpeä ja argonia sekä vettä. Talteenotettu kaasu saattaa myös sisältää pieniä määriä happea, typenoksideja tai rikkiyhdisteitä, kuten  $\text{SO}_2$  ja  $\text{H}_2\text{S}$ . Yleisesti päteviä puhtausvaatimuksia ei ole talteenottamalla tuotetulle hiilidioksidille säädetty, vaan käyttökohde määrittelee lopulliset puhtausvaatimukset. [3] [20]

Jos talteenotettua hiilidioksidia ei hyötykäytetä talteenottoprosessin läheisyydessä, on se varastoitava ja kuljetettava muualle. Hiilidioksidin kuljetuksen ja varastoinnin laadulle on annettu suositukset, jotka käyvät ilmi taulukosta 3.2. Taulukossa on myös ilmoitettu hiilidioksidin puhtausvaatimukset EOR-käytössä (eng. *enhanced oil recovery*), joka tarkoittaa hiilidioksidin hyötykäyttöä hiipuvien öljykenttien öljyntuotannon tehostamisessa. [16] [20]

**Taulukko 3.2. Hiilidioksidin kuljetukseen ja varastointiin liittyvät laatusuositukset [3].**

		Laatusuositus	Putkikuljetus	Laivakuljetus	Varastointi	EOR
Vesi	H <sub>2</sub> O	< 20–500 ppm	500 ppm	50 ppm	–	< 20 ppm
Haihtuvat yhdisteet	N <sub>2</sub>	< 300 ppm (EOR) – 4 % (kaikki haihtuvat)	< 4 % (kaikki haihtuvat)	< 0,2–0,5 % (kaikki haihtuvat)	< 4 % (kaikki haihtuvat)	< 300–4800 ppm
	O <sub>2</sub>	< 100 ppm (EOR) – 4 % (kaikki haihtuvat)				< 100–1000 ppm
	Ar	< 0,2–4 % (kaikki haihtuvat)				–
	H <sub>2</sub>	< 0,2–4 % (kaikki haihtuvat)				–
	CH <sub>4</sub>	< 0,2–4 % (kaikki haihtuvat)				< 2 %
Haitalliset yhdisteet	H <sub>2</sub> S	< 200–9000 ppm	200 ppm	200 ppm	–	< 1500–9000 ppm
	CO	< 10–2000 ppm	2000 ppm	2000 ppm	–	< 10–1000 ppm
Rikin ja typen oksidit	NO <sub>x</sub>	< 50–100 ppm	100 ppm	100 ppm	–	< 50 ppm
	SO <sub>2</sub>	< 10–100 ppm	100 ppm	100 ppm	–	< 10 ppm
Hiilidioksidi	CO <sub>2</sub>	> 95,5–99,5 %	> 95,5 %	> 99,5 %	> 95,5 %	> 95,5 %

Talteenotettu hiilidioksidi voidaan siirtää joko laiva- tai putkikuljetuksella. Laivakuljetuksessa hiilidioksidi paineistetaan noin 7 bar paineeseen ja -55 °C lämpötilaan, jolloin CO<sub>2</sub> on tiheimmillään nesteinä. Putkikuljetuksessa hiilidioksidi paineistetaan yli 100 bar paineeseen ja lämpötila vastaa ympäristön lämpötilaa. [3]

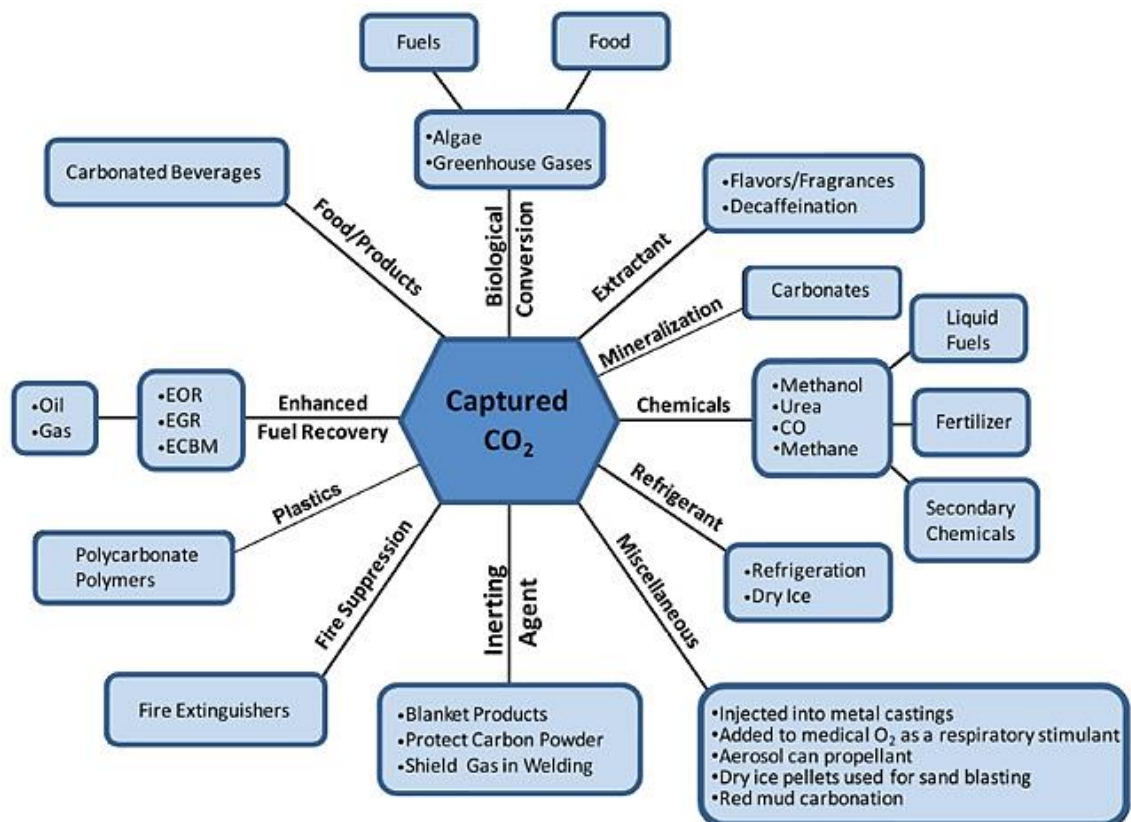
Hiilidioksidin varastoinnin tarkoituksena on estää hiilidioksidin pääsy ilmakehään. Varteenotettavia varastointivaihtoehtoja ei kuitenkaan ole useita, johtuen hiilidioksidin valtavista vuosittaisista tuotantomääristä. Tällä hetkellä hiilidioksidin varastointi geologisiin muodostumiin, kuten tyhjiin kaasu- ja öljykenttiin ja suolavesikerrostumiin, on ainoa täysimittaisesti demonstroitu varastointimenetelmä. Hiilidioksidin EOR-hyötykäyttö on yksi erinomainen varastointitapa, mutta päästövähennyksen kannalta merkittäviä määriä hiilidioksidia ei EOR-kohteisiin saada varastoitua. Geologisen varastoinnin maailmanlaajuisen teoreettisen kapasiteetin on arvioitu olevan noin 1 500 – 11 000 Gt hiilidioksidia. Kapasiteetti vaihtelee suuresti riippuen laskentatavasta ja varastointitekniikoiden kehityksestä [22]. Aikaisemmin oli suunniteltu myös hiilidioksidin varastointia suoraan mereen, mutta uudet lainsäädännöt kieltävät sen. [3] [21]

### 3.5 Hiilidioksidin hyötykäyttö

Hiilidioksidin nykyaikaisia hyötykäyttökohteita on monia ja uusia tulevaisuuden hyödyntämiskohteita kehitetään jatkuvasti. Tällä hetkellä hiilidioksidia käytetään yleisimmin kasvihuoneviljelmien lannoituskäytössä, kylmäaineena, neutraloivana yhdisteenä, virvoitusjuomien lisääineena, superkriittisenä liuottimena, inerttinä kaasuna ja ponnekaasuna.

Nämä kohteet ovat muodostaneet hiilidioksidille maailmanmarkkinat, jotka olivat vuonna 2008 arviolta noin 3,6 miljardin dollarin suuruiset. Tämä tarkoittaa yli 140 Mt vuosittaista hiilidioksidin vaihtomäärää. [23]

Hiilidioksidin hyötykäyttö on kuitenkin vielä vähäistä verrattuna sen vuosittaiseen tuotantomäärään. Tulevaisuudessa hiilidioksidia tullaan hyödyntämään monin keinoin ja useissa kohteissa, joista potentiaalisimpia ovat esimerkiksi jo aiemmin mainittu EOR-käyttö, biologisten prosessien ravinnepkäyttö, käyttö synteettisten orgaanisten kemikaalien ja materiaalien raaka-aineena sekä osana synteettistä valmistusta. Hiilidioksidille on kehitetty monia hyötykäyttötapoja ja ymmärrys sen mahdollisuuksista raaka-aineena on parantunut. Kuvassa 3.8. on esitetty hiilidioksidin hyötykäyttökohteita. [20]



**Kuva 3.8.** Hiilidioksidin erilaisia hyötykäyttökohteita [24].

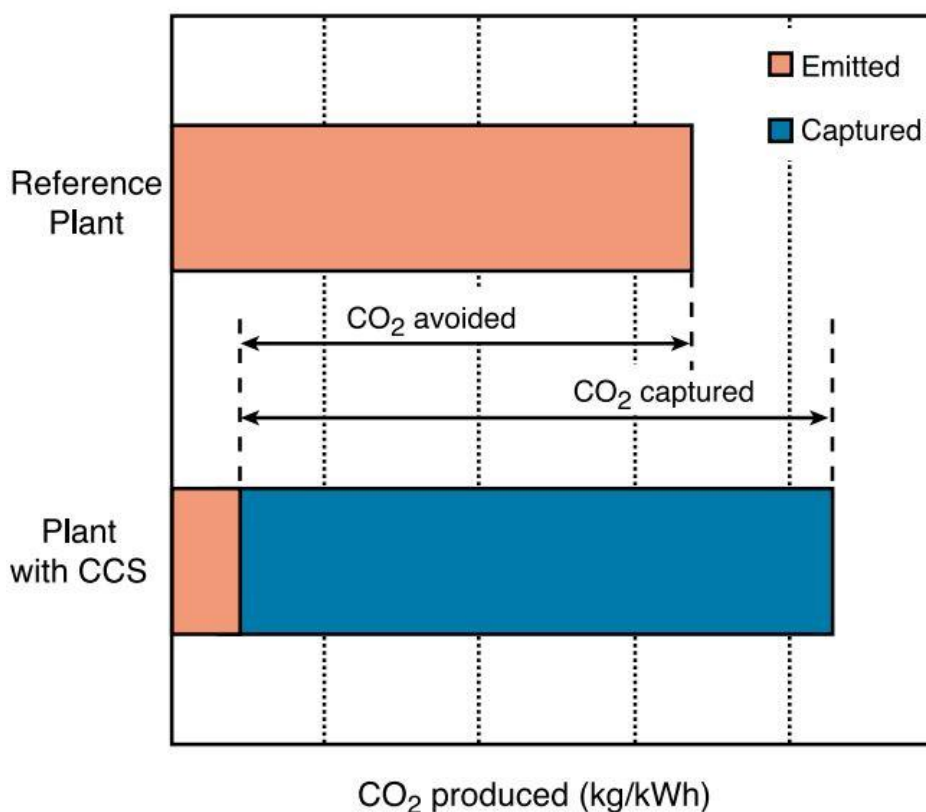
Hiilidioksidin käyttö biologisten prosessien, kuten leväplanktonviljelmien ravinteena, on hyvin mielenkiintoinen, sillä levät tuottaisivat nopeakasvuista ja edullista raaka-ainetta esimerkiksi biodieselin tuotantoon ilman viljelykelpoisen maan tarvetta. Eräät leväkasvustot pystyvät tuottamaan myös suoraan polttoaineiksi soveltuvia yhdisteitä, kuten metaania, vetyä, hiilivetyjä ja etanolia. Levistä saatavien biopolttoaineiden tuotanto on vielä demonstraatioasteella, mutta tekniikan uskotaan yleistyvän ja olevan osana ratkaisua fossiilisten polttoaineiden korvaamisessa. [25]

Hiilidioksidin käyttö kemikaalien raaka-aineena tuo yhden ratkaisuvaihtoehdon sähköenergian ja hiilidioksidin varastointiin liittyvässä haasteessa. Tällä hetkellä ei ole olemassa järkevää tapaa varastoida tuotettua sähköenergiaa, vaan kaikki tuotettu sähköenergia on kulutettava. Keinotekoisessa fotosynteesissä veden ja hiilidioksidin seosliuos muutetaan sähkön avulla metanoliksi. Metanoli on polttoaine, joka voidaan helposti varastoida tai käyttää suoraan voimalaitosten tai autojen polttoaineena. [26]

### **3.6 Hiilidioksidin talteenottoon liittyvät kustannukset**

Hiilidioksidin talteenottokustannusten muodostumiseen vaikuttavat monet tekijät, mikä tekee kustannusten arvioinnista hyvin haastavaa. Esimerkiksi talteenottoprosessien hiilidioksidin talteenottoasteet voivat vaihdella merkittävästi, riippuen talteenottoprosessin käyttötarkoituksesta ja talteenotetun hiilidioksidin jatkokäytöstä. Mikäli talteenotettu hiilidioksidi vain varastoidaan erotuksen jälkeen, voi siitä aiheutua kustannuksia vielä pitkään erotusprosessin jälkeenkin. Hyötykäyttöön johdettu hiilidioksidi voi taas tuoda tuloja, joskin myytävän hiilidioksidin korkeat puhtausmääritelmät nostavat puhdistukseen liittyviä kustannuksia. [16]

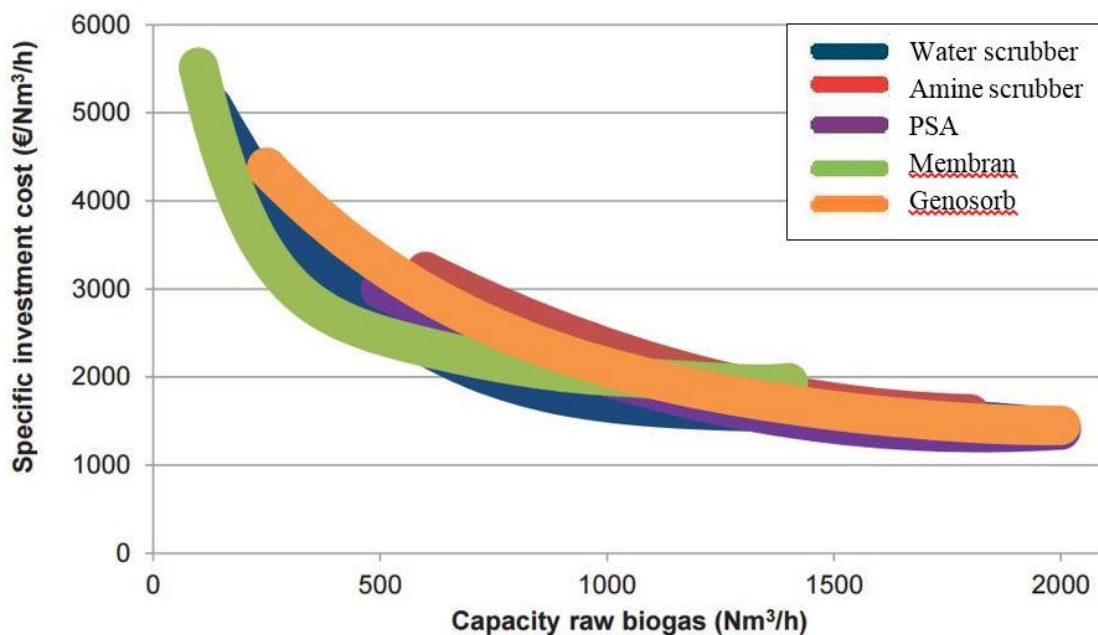
Hiilidioksidin talteenotto lisää energiantuotannon polttoaineiden kulutusta tuotettua sähköenergiayksikköä kohti. Energiantuotantolaitos, johon hiilidioksidin talteenottoa sovelletaan, tuottaa enemmän hiilidioksidi päästöjä. Tällöin talteenotetun hiilidioksidin määrä on suurempi kuin talteenotolla vältetty emission määrä. Tämä selviää kuvasta 3.9., jossa on esitelty talteenotolla saavutetut päästöerot verrattuna referenssilaitokseen. Oranssilla värillä on kuvattu hiilidioksidipäästöjä ja sinisellä talteenotettua hiilidioksidia. [20] [27]



**Kuva 3.9.** Talteenotetun hiilidioksidin ja vältetyn hiilidioksidipäästöjen ero [28].

Talteenottolaitoksen käyttö lisää syntyvän hiilidioksidin määrää. Tämän vuoksi talteenotosta syntyviä kustannuksia verrataan yleensä vältetyn hiilidioksidipäästöjen määrään, eikä suoraan talteenotetun hiilidioksidin määrään. Talteenotosta aiheutuvia kustannuksia lasketaan yleisesti 80 – 90 % hiilidioksidin talteenottoasteen omaaville prosesseille. Mikäli energiantuotantolaitoksen sähköteho halutaan säilyttää muuttumattomana, aiheuttaa talteenottolaitoksen käyttö 10 – 40 % kasvun energiantuotantolaitoksen polttoaineen kulutukseen. [20] [29]

Hiilidioksidin talteenotossa menetetyн sähköntuotannon korvaamisen päästövaikutuksia on arvioitu tutkimuksissa monin eri tavoin. Kustannuksia laskettaessa on arvioitava, että kuinka menetetty sähköntuotanto korvataan. Korvaava sähköenergia voidaan tuottaa joko lisäämällä polttoaineen käyttöä nykyisessä laitoksessa, tuottamalla sähköenergia muussa tuotantolaitoksessa/tuotantotavalla tai jollakin keskimääräisellä sähköntuotannolla. Näillä kaikilla vaihtoehdoilla on erilaiset vaikutukset kustannuksiin. Kirjallisuuskatsauksien perusteella, talteenottolaitoksen lisääminen nostaa voimalaitoksen investointikustannuksia tyypillisesti 50 – 100 %, riippuen talteenottotekniikasta ja voimalaitostyypistä. Hiilidioksidin talteenoton on arveltu aiheuttavan lisäinvestointikuluja n. 0,2 – 1,4 M€ / MW<sub>e</sub> (megawattia sähkötehoa). Kuvassa 3.10. on esitetty eri talteenottomenetelmien ominaisinvestointikustannusten erot ja muutokset käsiteltävän kaasun kapasiteetin funktiona biokaasun puhdistuksessa. [20] [28] [30]



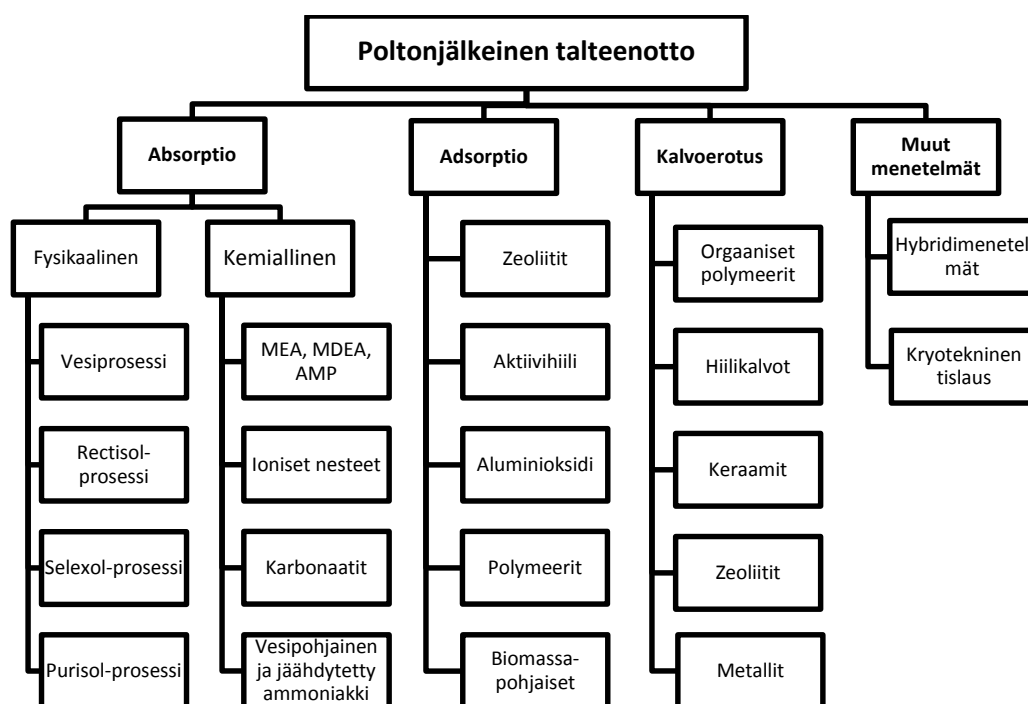
**Kuva 3.10.** Eri talteenottomenetelmien ominaisinvestointikustannusten erot ja muutokset käsiteltävän kaasun kapasiteetin funktiona biokaasun puhdistuksessa [31].

Myös energiantuotantolaitoksen käyttökustannukset nousevat talteenoton vaikutuksesta. Hiilidioksidin talteenotolla varustetun sähköntuotannon ominaiskustannusten on arvioitu olevan 50 – 100 % korkeampia verrattuna laitokseen ilman talteenottoa [20].

Talteenotetun hiilidioksiditonnin (t CO<sub>2</sub>) aiheuttamien kustannuksien suuruudet vaihtelevat kirjallisuudessa merkittävästi. Keskimääräinen kustannus talteenotetulle hiilidioksidille on n. 40 – 50 €/t CO<sub>2</sub>. Hiilidioksidin kuljetukset ja varastoinnit lisäävät kustannuksia, jolloin kokonaiskustannukseksi muodostuu karkeasti n. 50 – 100 €/t CO<sub>2</sub>. [20] [30]

## 4. POLTONJÄLKEINEN HIILIDIOKSIDIN TALTEENOTTO

Poltonjälkeisessä talteenotossa hiilidioksidi erotetaan polttolaitoksen savukaasuista, jolloin savukaasun hiilidioksidipitoisuus on n. 3 – 15 til- %. Savukaasun koostumukseen vaikuttaa käytetty polttoaine ja voimalaitosteknologia. Poltonjälkeiselle talteenotolle on olemassa useita kaupallisia menetelmiä, kuten fysikaalinen ja kemiallinen absorptio sekä adsorptio. Menetelmien skaalaus suurempaan, voimalaitosmittakaavaan on kuitenkin haastavaa. Kuvassa 4.1. on esitetty hiilidioksidin erotustekniikoita savukaasuista. [3]



**Kuva 4.1.** Hiilidioksidin poltonjälkeisiä erotustekniikoita. Muokattu lähteestä [32].

Tässä luvussa käydään läpi syvemmin luvussa 3.1.2. esitetty polton jälkeinen hiilidioksidin erotus ja talteenotto. Lisäksi esitellään polton jälkeisen erotuksen yleisimmät tekniikat ja menetelmät.

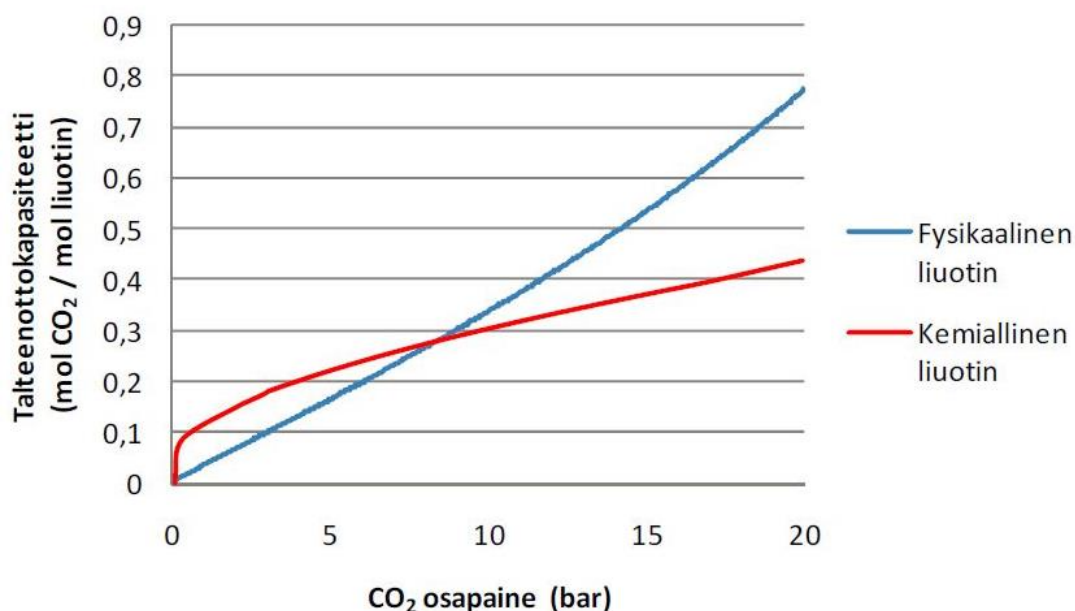
### 4.1 Absorptio

Absorptio on erotustekniikka, jossa erotettava komponentti, kuten hiilidioksidi, liukenee fysikaalisesti tai kemiallisesti absorbenttiin, eli liuottimeen. Liuotin voi olla kiintoaine, neste tai kaasu. Lähtökohtana on, että erotettavan komponentin faasilla ja liuottimen faasilla on tasapainopitoisuuksista poikkeavat erotettavan komponentin pitoisuudet. Absorptiotekniikka tarjoaa hyvän selektiivisyyden ja talteenottotehokkuuden hiilidioksidin polton jälkeisessä erotuksessa. Absorptioprosessin keskeisimmät tekijät ovat erotettavan

komponentin liukoisuus liuottimeen sekä komponentin siirtymisnopeus liuottimeen ja siitä pois. [3]

Absorptioprosessi on kaupallisessa käytössä oleva tekniikka. Pienen ja keskisuuren kokoluokan absorptioprosesseja on olemassa jo lukuisia. Niitä käytetään yleisimmin mm. polttoaineenjalostuksessa ja kemianteollisuudessa. Suuren kokoluokan absorptiotekniikan demonstraatiolaitoksia ei ole vielä riittävästi käytössä tekniikan yleistymiseen, mutta kehitystyötä tehdään jatkuvasti [16]. Esimerkiksi kanadalainen energiayhtiö SaskPower käynnisti syksyllä 2014 maailman ensimmäisen kaupallisen polton jälkeisen hiilidioksidin talteenottolaitoksen hiilivoimalaitoksessa, mikä on herättänyt suurta kiinnostusta globaalisti. [33]

Hiilidioksidi voidaan imeyttää absorbenttiin joko fysikaalisesti tai kemiallisesti. Valintaan näiden vaihtoehtojen välillä vaikuttaa savukaasun koostumus, hiilidioksidin osapaine ja käytettävissä olevat energiavirrat. Kemiallinen absorptiota suositellaan, kun hiilidioksidin osapaine on alhainen (0 – 8 bar) ja käytössä on esimerkiksi höyryvirta absorbenttin regenerointiin. Hiilidioksidin osapaineen ollessa yli 10 bar, ovat fysikaaliset liuotimet käytetympiä. Kemiallinen liuotin tarvitsee kuitenkin fysikaalista liuotinta enemmän regenerointienergiaa, jolloin voimalaitoksen hyötysuhde laskee. Kuvassa 4.2. on esitetty eräs tietokonesimulaatio kemiallisen ja fysikaalisen absorption talteenottokapasiteetin muutoksesta. Kuvasta käy ilmi talteenottokapasiteetin riippuvuus hiilidioksidin osapaineesta. [16]



**Kuva 4.2.** Kemiallisen ja fysikaalisen absorption talteenottokapasiteetin riippuvuus hiilidioksidin osapaineesta. Talteenottokapasiteetti on simuloitu Aspen Plus –ohjelmistolla [16].



Käytännössä kemiallisen ja fysikaalisen absorptioprosessin valintaan vaikuttavat monet tekijät, eikä näin ollen yleispäteviä absorptioprosessin valinnan tekeviä rajoja-arvoja voida yksiselitteisesti määrittää [32].

#### 4.1.1 Fysikaalinen absorptio

Fysikaalisessa absorptiossa erotettavat kaasukomponentti, kuten hiilidioksidi, liuotetaan fysikaaliseen liuottimeen. Fysikaalisessa absorptiossa kaasukomponentit eivät reagoi liuottimen kanssa, vaan kaasukomponentit liuotetaan orgaanisiin tai epäorgaanisiin liuottimiin paineen ja lämpötilan muutosten avulla. [16]

Fysikaalisen absorption etu kemialliseen absorptioon verrattuna on regenerointienergian pienempi tarve. Liuottimen regenerointi tapahtuu useasti painetta alentamalla tai liuoksen lämpötilaa nostamalla. Fysikaalinen absorptio vaatii toimiakseen kuitenkin kemiallista absorptiota suuremman hiilidioksidin osapaineen, joka voidaan toteuttaa savukaasun paineistuksella. Paineistus kuitenkin kuluttaa energiaa, joka laskee voimalaitoksen hyötysuhdetta. [16]

Fysikaaliset absorptioprosessit ovat yleisiä kaupallisessa käytössä ja niiden soveltamis-kohteita ovat esimerkiksi hiilidioksidin talteenotto, maa- ja biokaasun puhdistus ja jalostus sekä vedyn, ammoniakkin ja metanolin tuotanto [16]. Erilaisia fysikaalisia absorptioprosesseja on olemassa useita, joista tunnetuimmat ja käytetyimmät menetelmät ja niiden prosessiolosuhteet on listattu taulukkoon 4.1.

**Taulukko 4.1.** Fysikaaliset absorptioprosessit. Muokattu lähteestä [34].

Prosessi	Liuotin	Prosessiolosuhteet lämpötila, paine
<b>Vesi</b>	Vesi	0 – 15 °C, > 4 bar
<b>Rectisol</b>	Metanoli	-10/-70°C, > 20 bar
<b>Selexol</b>	Polyetyleeniglykolin dimetyyli-eetteri	-40°C, 20 - 30 bar
<b>Purisol</b>	n-2-metyyli-2-pyrrolidoni	-20/+40 °C, > 20 bar

Fysikaalisessa vesiabsorptiossa (eng PWS, *Pressurized Water Scrubbing*) liuottimena käytetään paineistettua vettä. Erotusprosessi perustuu nesteen liukoisuuskapasiteetin muutokseen kaasukomponenttien suhteen paineen ja lämpötilan muuttuessa. Vesiprosesseista on useita kaupallisia menetelmiä ja niitä käytetään yleisimmin bio- ja synteetikaasujen puhdistukseen ja jalostukseen. Vesiprosesseja on käytössä myös savukaasujen puhdistuksessa ja hiilidioksidin tuotannossa. Prosessin hyötyjä ovat liuottimen ympäristöystävällisyys, edullisuus ja selektiivisyys hiilidioksidin suhteen. Heikkouksia ovat esimerkiksi matala hiilidioksidin absorptiokyky ja jäätyminen alhaisissa lämpötiloissa. Tarkempi kuvaus vesiprosessista esitellään luvussa 5. [35]

Rectisol-prosessi käyttää liuottimena jäähdytettyä metanolia. Rectisol-prosessi on ensimmäinen kaupalliseen käyttöön otettu orgaaniseen fysikaaliseen liuottimeen perustuva erotusprosessi. Pääsääntöisesti Rectisolia käytetään synteesi-, bio- ja maakaasun puhdistukseen. Rectisol-prosessissa käyttölämpötilat ovat alhaiset, n.  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja prosessipaine on useita kymmeniä bareja, jolloin hiilidioksidin osapaine on yli 10 bar. Rectisol-prosessin etuina ovat sen korkea hiilidioksidin erotusaste ja prosessin soveltuvuus myös pienten hiilidioksidipitoisuuksien poistoon. Heikkoutena on prosessin tarvitsema suuri energiamäärä, jota tarvitaan kaasun paineistukseen ja alhaisen lämpötilan säilyttämiseen. [19] [32]

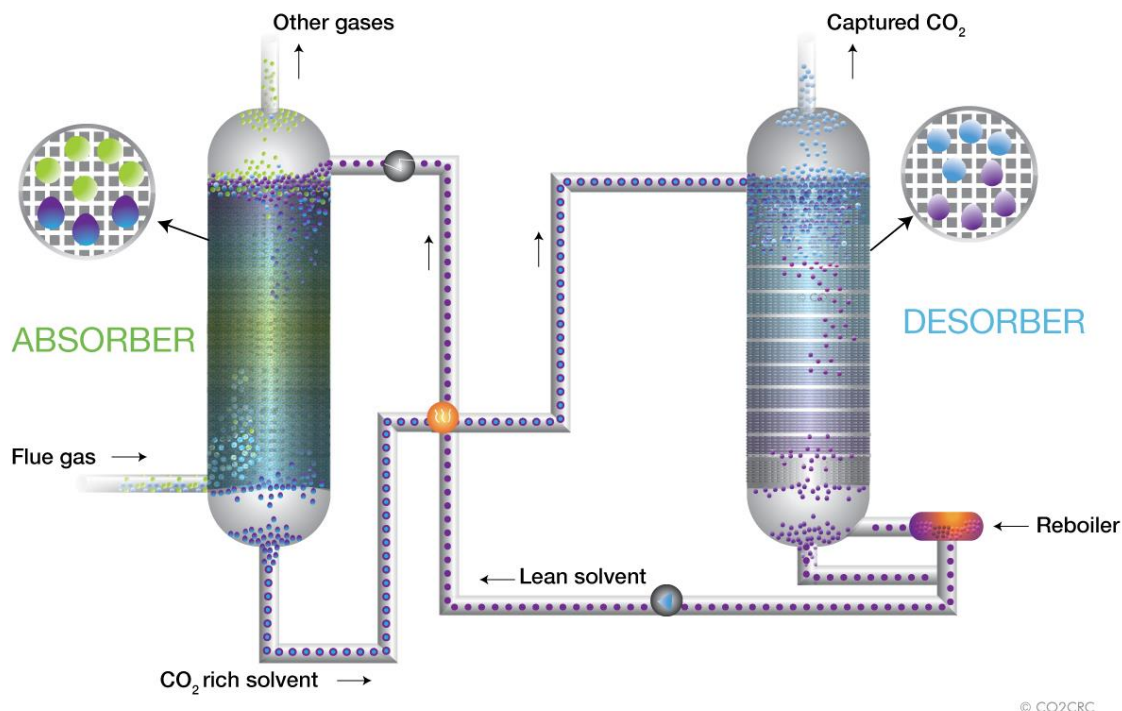
Selexol-prosessi käyttää liuottimena Selexol-liuosta, joka on polyetyleeniglykolien dimeytylieetterien seos, johon erotettavat kaasukomponentit sitoutuvat fysikaalisesti. Selexolilla voidaan erottaa savukaasusta esim. happamia kaasuja, kuten rikkivetyä  $\text{H}_2\text{S}$  ja hiilidioksidia. Selexol-prosessia käytetään synteesi- ja maakaasun puhdistukseen. Etuna Selexol-prosessissa on sen kyky sitoa hiilidioksidia. Selexolin heikkouksia ovat korkeat regenerointikustannukset, sekä veden korkea liukoisuus liuottimeen, mikä vaatii käsiteltävän kaasun kuivaamista ennen erotusprosessia. [19] [36]

Purisol-prosessi käyttää liuottimena Purisol-seosta, joka tarkoittaa N-metyyli-2-pyrroli-donia (NMP). Purisol-prosessilla savukaasu voidaan puhdistaa esimerkiksi rikkivedystä ja hiilidioksidista käyttämällä fysikaalista absorptiota. Purisol-prosessin yleinen toimintalämpötila on  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  –  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  välillä ja absorptiopaine yli 20 bar. Etuna myös Purisol-prosessissa on hyvä hiilidioksidin absorptiokyky, heikkouksina prosessin tarvitseva suuri energiamäärä. [19] [36]

Yleistä fysikaalista absorptiota hyödyntäville erotustekniikoille on niiden toiminta suurilla paineen ja lämpötilan muutoksilla. Absorptiovaihe toteutetaan usein alhaisessa lämpötilassa ja korkeassa paineessa. Absorption käänteinen ilmiö, desorptio, jossa liuotettu komponentti irtoaa liuottimesta, toteutetaan korkeammassa lämpötilassa ja alhaisessa paineessa. [36]

#### 4.1.2 Kemiallinen absorptio

Kemiallinen absorptio on tällä hetkellä yksi yleisimmistä polton jälkeisistä hiilidioksidin erotustekniikoista. Kemiallisessa absorptiossa hiilidioksidi liuotetaan savukaasusta kemiallisesti liuottimeen. Absorptio perustuu emäksisen vesiliuoksen ja happaman kaasun väliseen reversiibeliin kemialliseen reaktioon. Kuvassa 4.3. on esitetty kemiallinen hiilidioksidin absorptioprosessi. [19]



**Kuva 4.3.** Amiinia liuottimena käyttävän kemiallisen absorptioprosessin toimintaperiaate [37].

Kemiallisen absorptioin etuna fysikaaliseen absorptioon verrattuna, ovat liuottimen suurempi hiilidioksidin absorptiokapasiteetti ja nopea absorptionopeus. Kemiallinen absorptio on myös fysikaalista absorptiota tehokkaampi alhaisemmilla hiilidioksidin osapaineilla. Heikkoudet ovat useimpien liuottimien haitallisuus ympäristölle, suuri regenerointienergian tarve ja liuottimen korkea hinta. Kemiallinen absorptioprosessi tarvitsee usein erillisen prosessihöyryvirran liuoksen regenerointiin. Kemiallinen liuotin on myös herkempi savukaasun korkealle lämpötilalle ja epäpuhtauksille, kuin fysikaalinen liuotin, sillä  $\text{NO}_x$  ja  $\text{SO}_x$  – yhdisteet yhdessä korkean lämpötilan kanssa aiheuttavat kemiallisen liuottimen nopeaa hajoamista. [19] [36]

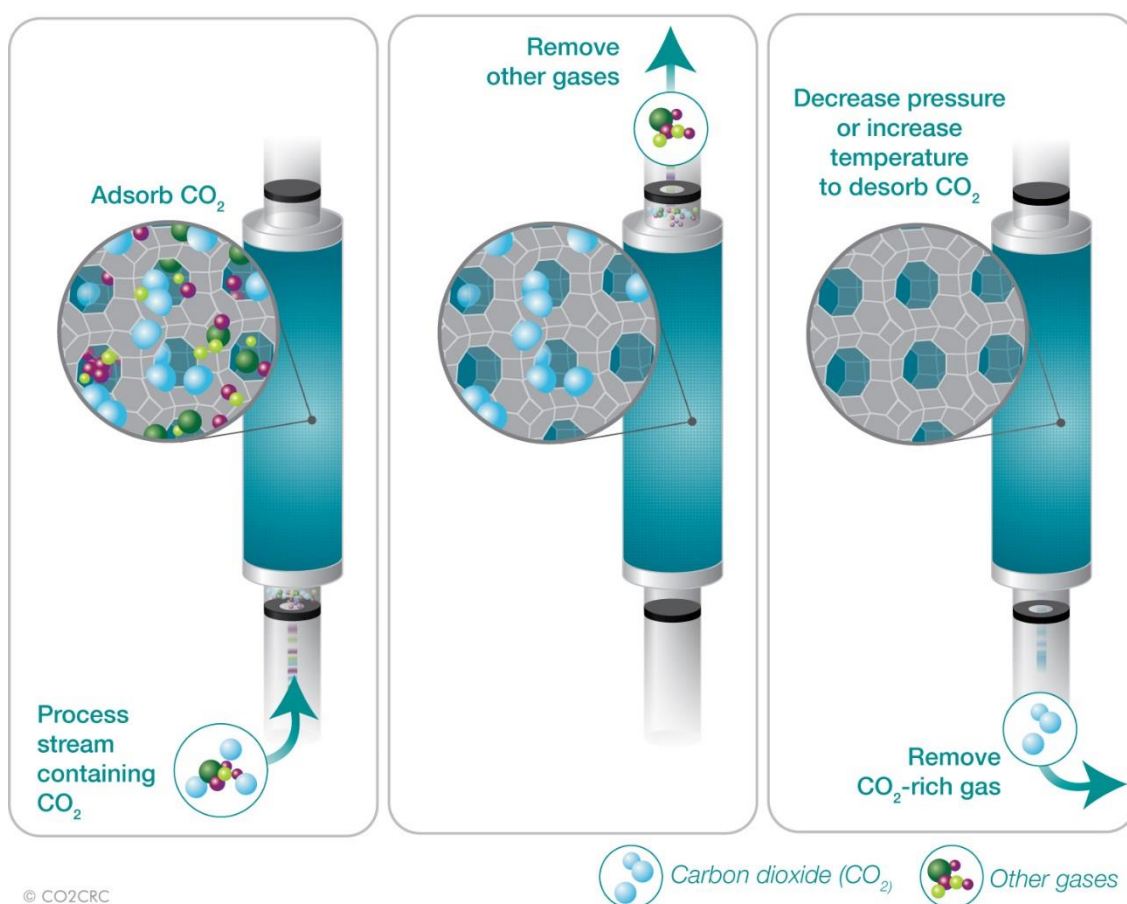
Kemiallisia hiilidioksidin absorptioliuottimia on olemassa useita, kuten muun muassa amiinit, karbonaatit, vesipohjainen tai jäähdytetty ammoniakki ja ioniset nesteet. Näistä amiinit ovat yleisimpiä, joista tunnetuimpia ovat monoetanoliamiini (MEA), dietanoliamiini (DEA) ja metyyli-dietanoliamiini (MDEA). Näiden lisäksi on käytössä steerisesti estettyjä amiineita, joista yleisin on amiini-2-metyyli-1-propanoli (AMP). Edellä mainittujen amiinien ominaisuudet vaihtelevat paljon. Joiden absorptiokapasiteetit ovat parempia, mutta ne tarvitsevat enemmän regenerointienergiaa ja toiset ovat vähemmän haitallisia ympäristölle, mutta eivät kykene liuottamaan suurta määrää hiilidioksidia. [19]

Kemiallisia erotusprosesseja käytetään mm. maakaasun puhdistukseen ja hiilidioksidin tuotantoon. Kuten monissa muissakin hiilidioksidin erotustekniikoissa, myös kemiallisen

absorptioprosessin sovittaminen voimalaitosmittakaavaan on haasteellista ja sen kustannukset ovat vielä tällä hetkellä liian suuria saavutettuihin hyötyihin nähden. [3]

## 4.2 Adsorptio

Adsorptiossa erotettava molekyyli tai atomi sitoutuu liuotinaiseen (sorbentin) pintaan joko fysikaalisen vetovoiman tai kemiallisen sidoksen avulla. Adsorptiomenetelmät jaotellaan sitoutumistekniikan mukaan fysikaaliseen ja kemialliseen adsorptioon. Sidokset voivat olla samanlaisia, kuin absorptiossa, vaikka erotusprosessi on erilainen. Esimerkki fysikaalisesta adsorptiosta on PSA (Pressure Swing Adsorption) tekniikka, joka perustuu kiinteän adsorbentin muuttuvaan adsorptiokykyyn muuttuvassa paineessa. PSA tekniikka toimii panostoimisesti, jonka ensimmäisessä vaiheessa adsorbentti ladataan täyteen erotettavaa kaasukomponenttia korkean paineen avulla ja toisessa vaiheessa paineen alennettua adsorbentti luovuttaa erottamansa kaasukomponentin. PSA on yleisesti käytössä vedyntuotannossa ja biokaasun jalostuskohteissa. Kuvassa 4.4. on esitetty adsorptioerotuksen toimintaperiaate. [28] [31]



**Kuva 4.4.** Panostoimisen adsorptioerotuksen toimintaperiaate [38].

Absorptio ja adsorptio ovat lähes yhtä vanhoja erotusmenetelmiä, mutta absorptio on ollut käytetympi. Adsorption eroina absorptioon verrattuna ovat laajempi käyttölämpötila-alue, eikä adsorption käyttö synnytä nestemäisiä jätevirtoja. Syntyvät kiinteät jätteet eivät

myöskään ole useimmissa tapauksissa juurikaan ympäristölle haitallisia, mikä helpottaa prosessin käyttöä ja jätteen käsittelyä. [19]

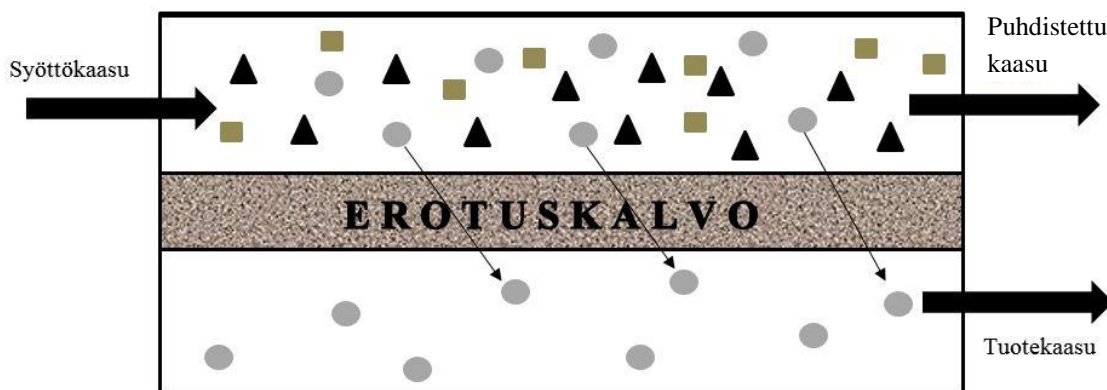
Adsorptiomateriaaleja on tutkittu ja kehitetty paljon ja materiaalivaihtoehtoja hiilidioksidin erotukseen savukaasusta onkin olemassa useita. Hiilidioksidin erotuksessa adsorbentiksi tulee valita materiaali, joka on mahdollisimman selektiivinen juuri hiilidioksidille. Adsorbentin hyvän hiilidioksidin selektiivisyyden lisäksi, adsorbentin tulee kestää fysikaalista ja kemiallista rasitusta. Yleisimmät fysikaaliset adsorbentit ovat zeoliitit, molekyyliseulat, aktiivialumiinioksidi ja aktiivihiihi. Kemiallisia adsorbentteja ovat polymeeriadsorbentit, joissa toiminta perustuu kemiallisissa absorptiotekniikoissakin käytettyihin amiineihin. Myös biomassan käyttämistä adsorbenttina on tutkittu. Pienissä tutkimusprosesseissa on saatu korkeita hiilidioksidin talteenottoasteita käyttämällä esimerkiksi oliivin kivistä ja mantelin kuorista valmistettua biomassaa hiilidioksidin adsorbenttina. [39]

Adsorptioerotus on yleisesti käytössä vedyntuotannossa ja tekniikkaa on sovellettu myös biokaasun puhdistukseen. Tutkimus- ja kehitystyöstä huolimatta kaupallisen tason savukaasunpuhdistustekniikkaa ei ole vielä onnistuttu toteuttamaan. [3]

### 4.3 Kalvoerotus

Yksi kehitteillä olevista hiilidioksidia savukaasuista erottavista menetelmistä on kalvoerotus. Kalvoerotuksessa erotus perustuu määrätyn kokoisten molekyylien liikkumiseen kalvomaisten suodattimien läpi. Kalvosuodattimet voidaan suunnitella erottamaan tiettyjä tai tietyn kokoisia molekyyliä, kuten hiilidioksidia. Kalvot koostuvat yleensä ohuista polymeerifilmeistä, joiden materiaalina voivat toimia orgaaniset polymeerit, epäorgaaninen hiili, zeoliitti, keraami tai metalli. [16]

Permeabiliteetti ja selektiivisyys ovat kalvoerotuksen toimintaa kuvaavat parametrit. Permeabiliteetillä tarkoitetaan tiettyjen molekyylien virtauksen määrää kalvon läpi ja selektiivisyys kuvaa kalvon erotuskykyä tietyn molekyylin suhteen. Käytetty kalvorakenne voi olla joko tiivis tai huokoinen, mikä vaikuttaa kalvon permeabiliteettiin. Kalvojen erotus voi perustua liukoisuuteen ja diffuusioon, absorptioon ja diffuusioon, molekyyliseulontaan tai ionikuljetukseen. Kuvassa 4.5. on esitetty kalvoerotuksen toimintaperiaate. [32] [39]



**Kuva 4.5.** Kalvoerotuksen toimintaperiaate. Kuva muokattu lähteestä [32].

Ongelmaksi kalvoerotuksessa muodostuu muidenkin erotustekniikoiden toimintaa hankaloittava, savukaasujen alhainen hiilidioksidin osapaine. Alhainen hiilidioksidin osapaine heikentää kalvojen erotuskykyä, mikä heikentää erotuksen hyötysuhdetta. Kalvoerotuksen talteenottoaste ei ole kilpailukykyinen parhaimpien erotustekniikoiden kanssa, eikä kalvoerotusta ole toistaiseksi demonstroitu suuressa voimalaitosmittakaavassa. [16] [32]

#### 4.4 Muut menetelmät

Koska syntyvät hiilidioksidipäästöt ovat suuri ongelma globaalisti, on erilaisia hiilidioksidin erotusmenetelmiä kehitelty lukuisia. Edellä on mainittu yleisimmät erotustekniikat ja muutamia kehitteillä olevia potentiaalisia teknisiä ratkaisuja. Seuraavaksi esitellään vielä kahden potentiaalisen erotustekniikan, eli hybridimenetelmien ja kryoteknisen tislauksen perustointaperiaatteet.

Hybridimenetelmillä tarkoitetaan useamman eri erotustekniikan symbioosia, jossa pyritään yhdistämään useamman tekniikan edut yhteen prosessiin. Esimerkkinä tällaisista menetelmistä ovat biologinen erotusprosessi ja kalvoabsorptio.

Biologisessa erotusprosessissa voidaan yhdistää esim. kemiallinen absorptio ja luontaisen entsyymin käyttö, jolla vähennetään kemiallisen absorption tarvitsemää regenerointienergian tarvetta, parannetaan liuottimen erotuskapasiteettia ja laajennetaan tekniikan toiminta-aluetta lämpötilan suhteen. Tällaista kemiallisen absorption ja entsyymien kombinaatiota on testattu ja tulokset ovat olleet rohkaisevia. Tutkimusta ei ole kuitenkaan vielä viety voimalaitos kokoluokkaan. [40]

Kalvoabsorptio yhdistää absorptio- ja kalvoerotustekniikan. Tässä menetelmässä käsiteltävän kaasun hiilidioksidi diffusoituu ja absorboituu kalvon läpi nestemäiseen liuottimeen. Menetelmä parantaa erotustekniikan selektiivisyyttä, koska vain haluttu molekyyli pääsee absorboitumaan nestemäiseen liuottimeen. Ongelmana on kuitenkin käytettävien

kalvojen kestävyys nesteen ja käsiteltävän kaasun rajapinnassa, sekä menetelmän erotustehokkuus esimerkiksi hiilidioksidin erotuksessa alhaisilla hiilidioksidin osapaineilla [41].

Kryoteknisen tislauksen käyttö hiilidioksidin erotuksessa savukaasusta perustuu savukaasun komponenttien erilaisiin kaste- ja sublimoitumispisteisiin. Menetelmän toiminta on melko monimutkainen ja monivaiheinen verrattuna muihin erotustekniikoihin. Menetelmä vaatii toimiakseen myös suuren määrän energiaa jäähdytykseen. Tämä jäähdytystarve on osittain ratkaistu liittämällä kryotekninen tislauk osaksi nestemäisen maakaasun (LNG) uudelleenkaasutusprosessia. Ratkaisu edellyttää kuitenkin hiilidioksidin erotusprosessin suunnittelua LNG-prosessien yhteyteen, mikä asettaa suuria rajoitteita tekniikan hyödyntämiselle. [16] [19]

## 5. HIILIDIOKSIDIN FYSIKAALINEN ABSORPTIO VETEEN

Tässä luvussa esitellään fysikaalisen vesiabsorption teoriaa sekä vesiabsorptioprosessin toimintaperiaate ja tekniikka. Lisäksi käydään läpi työn tutkimuskohteena oleva pintasekoitus, jolla pyritään parantamaan hiilidioksidin liukenemisnopeutta veteen.

### 5.1 Vesi hiilidioksidin absorptioluottimena

Vesi sopii hyvin fysikaalisen absorptioprosessin luottimeksi ympäristöystävällisyytensä, edullisuutensa ja hiilidioksidin selektiivisyytensä vuoksi. Ympäristöystävällisyys on merkittävä etu, sillä luottimen kulkeutumista prosessista ympäristöön ei voida koskaan estää täysin. Muut fysikaaliset ja kemialliset liuottimet ovat ympäristölle joko osittain tai merkittävästi haitallisia. [30]

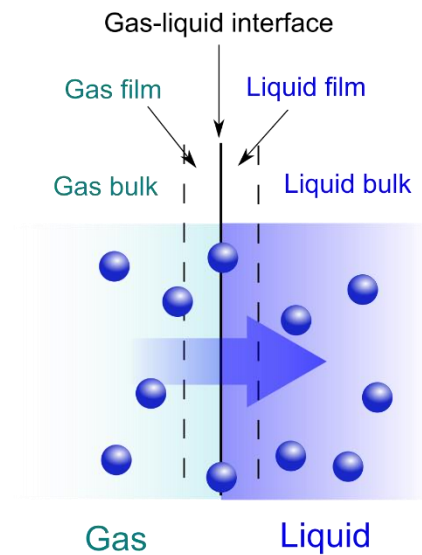
Veden liuotinkäytön heikkoutena on veden alhainen kapasiteetti ottaa vastaan hiilidioksidiä. Nykyisin käytössä olevien kemiallisten liuottimien liuotuskapasiteetti voi olla yli viisinkertainen verrattuna veden liuotuskapasiteettiin [30]. Kemiallisten prosessien ja vesiprosessin prosessiolosuhteet eroavat kuitenkin toisistaan merkittävästi, joten tarkka liukoisuusarvojen vertailu ei ole mielekästä.

Vesiprosessin hiilidioksidin erotus perustuu fysikaalisten suureiden muutokseen, joka vaikuttavat veden hiilidioksidin liukoisuuskapasiteetin suuruuteen. Prosessipaine ja –lämpötila ovat määräävässä roolissa vesiprosessin tehokkuuden määrittämisessä, mutta myös muut tekijät, kuten kontaktiaika ja –pinta-ala vaikuttavat tehokkuuteen. [30]

#### 5.1.1 Hiilidioksidin absorboituminen veteen

Hiilidioksidin absorptio veteen on kolmivaiheinen. Ensimmäisessä vaiheessa hiilidioksidi siirtyy inertin kaasun, esim. savukaasun, seasta veden pintaan diffuusion vaikutuksesta. Seuraavaksi hiilidioksidi absorboituu veteen kaasun ja veden rajapinnassa. Tämän jälkeen hiilidioksidi diffusoituu rajapinnasta liuottimeen. Kuvassa 5.1. on kuvattu kaasukomponentin absorptio kaasuseoksesta nestemäiseen liuottimeen. [35]





**Kuva 5.1.** Kaasukomponentin absorboituminen kaasusta nesteeseen [42].

Hiilidioksidin siirtyminen kaasun ja veden rajapinnassa on hidasta johtuen konsentraatioiden tasapainosta kaasu- ja liuosfaasin rajalla. Hiilidioksidimolekyylien liike on rajoitunutta rajapinnan läheisyydessä ja molekyylit siirtyvät etupäässä vain hitaan diffuusion seurauksena. Tällöin rajapintaan syntyy konsentraatioiden tasapainotila. Kauempana rajapinnasta kaasun ja veden liikkeet sekoittavat konsentraatiogradientit. [35]

Rajoittava tekijä hiilidioksidin absorptiossa veteen on veden ja kaasun rajapinnan lähellä tapahtuva hiilidioksidimolekyylien diffuusio. Absorptionopeuden parantamiseksi on hiilidioksidin ja veden kosketuspinta-alaa kasvatettava mahdollisimman suureksi, jolloin hiilidioksidin diffuusion vaikutus vähenee. Kontaktipinta-alaa voidaan kasvattaa pisaroittamalla vesi esimerkiksi sekoitusreaktorissa. [35]

### 5.1.2 Henryn laki ja Le Châtelier'n periaate

Hiilidioksidin suurin mahdollinen absorptiomäärä veteen määräytyy Henry'n lain sekä hiilidioksidin veden höyry-neste-tasapainon mukaisesti. Tällöin liuenneen hiilidioksidin määrä veden yksikkötilavuutta kohti on suhteessa tasapainotilassa olevan kaasun osapaineeseen ja veden määrään tietyssä lämpötilassa. Suurin mahdollinen liuenneen hiilidioksidin määrä voidaan määrittää kaavan (1) avulla. [43]

$$C_A = \frac{P_A}{K_H} * M \quad (1)$$

missä,  $C_A$  on kaasun konsentraatio liuottimessa [g/l]

$P_A$  on kaasun osapaine kaasuseoksen kokonaispaineesta [atm]

$K_H$  on kaasulle ominainen lämpötilasta riippuva vakio (ns. Henryn vakio) [l\*atm/mol]

$M$  on kaasun moolimassa [g/mol]

Henryn lain vakion  $K_H$  lämpötilariippuvuus voidaan laskea van Hoff'n yhtälön (2) avulla. [43]

$$K_H(T) = K_H(T^*) * e^{-C_k(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*})} \quad (2)$$

missä,  $K_H(T)$  on Henryn vakio annetussa lämpötilassa [l\*atm/mol]

$K_H(T^*)$  on referenssilämpötilan (298.15 K) Henryn vakion arvo

$C_k$  on kaasulle ominainen lämpötilariippuvuusvakio [K]

$T$  on vertailulämpötila [K]

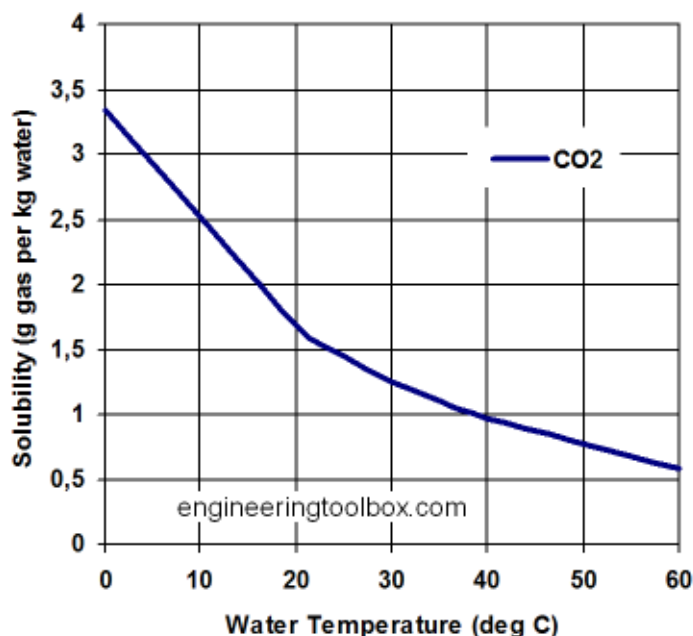
$T^*$  on referenssilämpötila 298,15 K

Yllä esitetyt yhtälöt (1) ja (2) pätevät myös muille kaasuille. Taulukkoon 5.1. on koottu kolmen yleisen kaasun liukoisuuslaskentaan tarvittavat vakioarvot.

**Taulukko 5.1.** Kaasujen liukoisuuslaskennassa käytettäviä vakioarvoja. Tiedot saatu lähteistä [43] [44].

	$C_k$ [K]	$K_H(T^*)$ [l*atm/mol]	$M$ [g/mol]
<b>CO<sub>2</sub></b>	2400	29	44,01
<b>O<sub>2</sub></b>	1500	769	32,00
<b>N<sub>2</sub></b>	1300	28,02	1538

Fysikaalisessa absorptiossa hiilidioksidin liukoisuus riippuu liuottimen lämpötilasta ja hiilidioksidin osapaineesta. Hiilidioksidin osapaineen noustessa, veden absorptiokapasiteetti kasvaa. Henryn lain vakion  $K_H$  lämpötilariippuvuus käy ilmi siten, että veden absorptiokapasiteetti kasvaa lämpötilan laskiessa. Absorptiokapasiteetti ei kuitenkaan muutu lineaarisesti, joten Henryn vakion arvot on määriteltävä kokeellisesti eri lämpötiloissa [45]. Kuvassa 5.2. on esitetty veden lämpötilan vaikutus Henryn lain mukaiseen hiilidioksidin liukenemismäärään vedessä. Kuvaaja pätee tilanteeseen, jossa vallitseva paine on 1 bar ja hiilidioksidin osapaine on 1 bar.



*Kuva 5.2. Veden lämpötilan vaikutus hiilidioksidin liukenemisessa veteen [46].*

Henryn laki on sovellettavissa tilanteisiin, joissa hiilidioksidin absorptiomäärät veteen ovat melko alhaisia, alle 5 g/l. Korkeissa käyttöpaineissa absorptio ei enää noudata Henryn lakia, vaan esimerkiksi kemialliset reaktiot hiilidioksidin ja veden välillä alkavat vaikuttamaan absorptiokapasiteettiin. [19]

Le Châtelier'n periaate auttaa selittämään esimerkiksi paineen ja lämpötilan muutosten vaikutukset kaasun absorptiossa. Periaatteen mukaan systeemi pyrkii muuttamaan tasapainotilaansa siihen suuntaan, jossa ulkoisten muutosten ja voimien aiheuttamat vaikutukset minimoituvat. Esimerkiksi kaasu-vesi-systeemin paineen nostaminen aiheuttaa suurempaa kaasun absorboitumista veteen, minkä vaikutuksesta systeemin paine alenee ja paineen nostamisen vaikutus minimoituu. Sama pätee myös systeemin lämpötilan muutoksessa. Esimerkiksi kaasu-vesi-systeemin lämpötilaa alennettaessa kaasua absorboituu enemmän veteen energiaa vapauttaen, jolloin systeemin lämpötila nousee. [47]

### 5.1.3 Hiilidioksidin ja veden kemialliset reaktiot

Hiilidioksidi voi esiintyä vedessä neljässä epäorgaanisessa muodossa: liuenneena hiilidioksidina  $\text{CO}_2$  (aq), dissosioitumattomana hiilihappona  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , karbonaatti-ionina  $\text{CO}_3^{2-}$  ja bikarbonaatti-ionina  $\text{HCO}_3^-$ . Liuenneen epäorgaanisen hiilen kokonaismäärästä kuitenkin vain 1 % on liuennutta hiilidioksidia ja dissosioitumatonta hiilihappoa. [48]

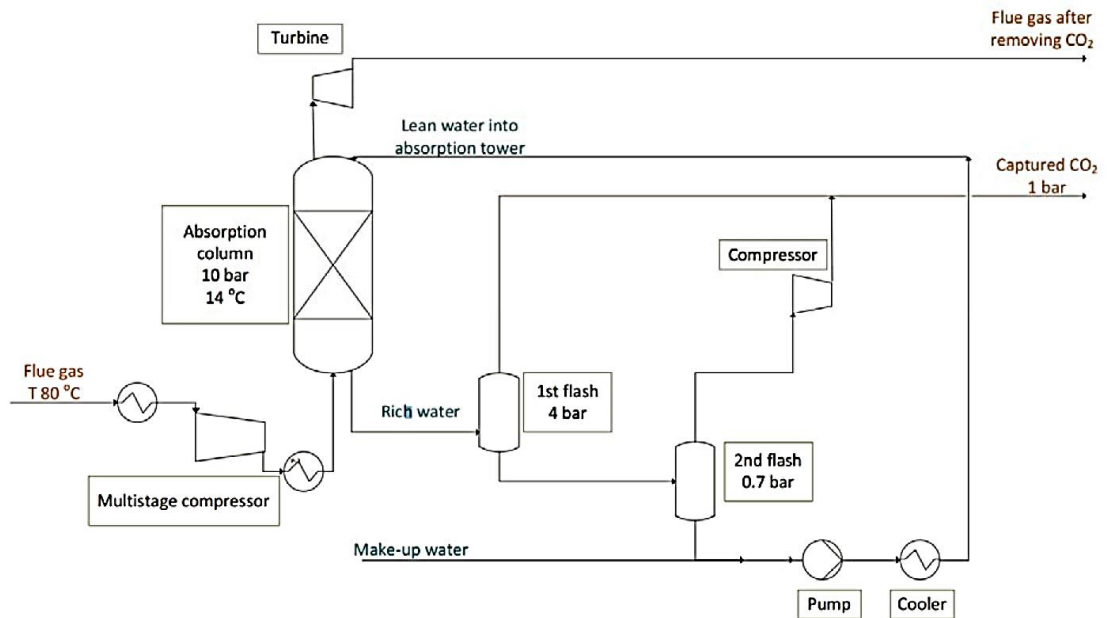
Osa liuenneesta hiilidioksidista reagoi veden kanssa, jolloin muodostuu divetykarbonaattia, eli hiilihappoa. Syntynyt hiilihappo reagoi veden kanssa edelleen, muodostaen karbonaatti- ja vetykarbonaatti-ioneja. Reaktiot käyvät ilmi reaktiokaavoista (3) ja (4). [48]



Hiilidioksidin reagointi veden kanssa muodostaa heikon hapon, jolloin pH laskee. Veden happamoituessa sen kyky absorboida hiilidioksidia alenee hieman, mutta ei merkittävästi. [49]

## 5.2 Hiilidioksidin vesiabsorptioprosessi

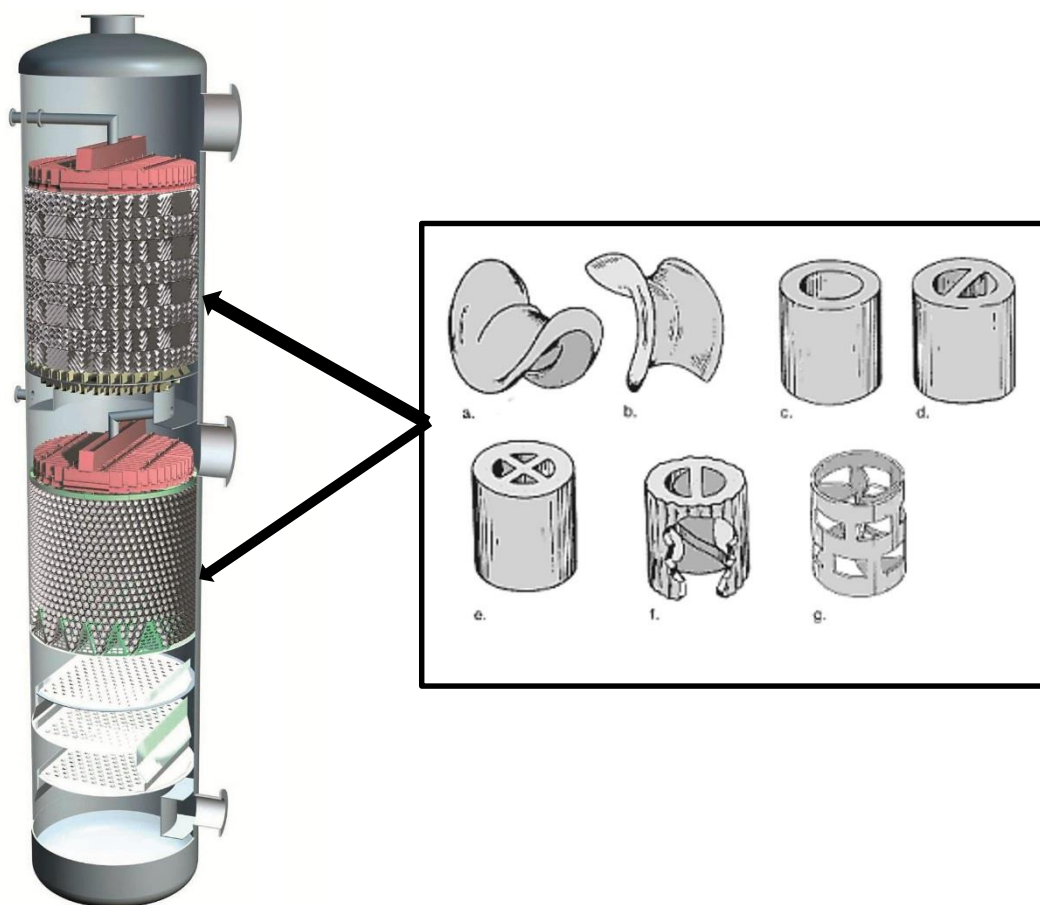
Hiilidioksidin vesiabsorptioprosessi koostuu absorptio- ja desorptiovaiheesta sekä niiden tarvitsemista laitteista ja komponenteista. Kuvassa 5.3. on esitetty yksinkertaistettu hiilidioksidin vesiabsorptioon perustuva talteenotto prosessi.



**Kuva 5.3.** Yksinkertaistettu hiilidioksidin vesiabsorptioon perustuva talteenotto prosessi [50].

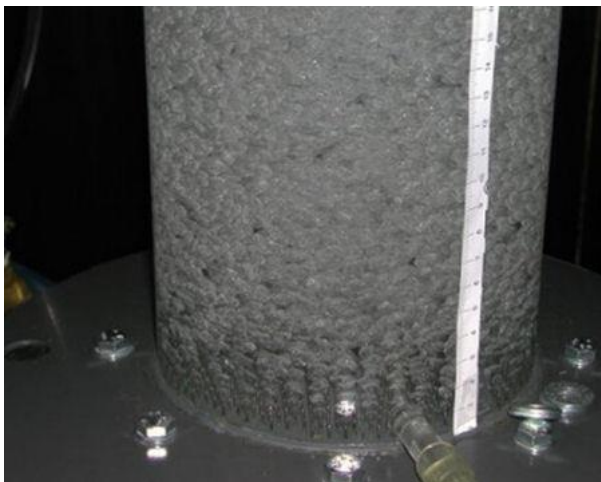
Ensimmäinen vaihe hiilidioksidin erotuksessa savukaasuista käyttämällä vesiabsorptiota, on tuoda savukaasu oikeassa lämpötilassa ja tarpeeksi puhtaana erotusprosessiin. Savukaasusta on siis poistettu hiukkaset, haitalliset komponentit (esim.  $\text{NO}_x$  ja  $\text{SO}_x$ ) ja se on jäädytetty tarpeeksi alhaiseen lämpötilaan kompressointia varten. Seuraavaksi savukaasu kompressoitaa absorptiopaineeseen, joka prosessista riippuen on 5 – 15 bar(a) (absoluuttista painetta). Kompressoinnin jälkeen savukaasu jäädytetään ja syötetään absorptiokolonniin tai – reaktoriin. [3]

Absorptiokolonni on pystymallinen säiliö, jossa vesi ja savukaasu virtaavat vastakkaisesti suuntiin, minkä aikana hiilidioksidi absorboituu savukaasusta veteen. Veden absorptiokapasiteetti nousee veden lämpötilan laskiessa, joten absorptiokolonnein syötettävä vesi on mahdollisimman viileää, tyypillisesti n. 2-5 °C. Veden ja kaasun virtausta pyritään hidastamaan, jotta absorptioaikaa sekä kaasun ja veden välistä kontaktipinta-alaa saataisiin kasvatettua. Yleisimmät kolonnityypit ovat tätekappale- ja kuplakolonne. Tätekappalekolonne on täytetty erilaisilla kappaleilla, joiden pinnalla vesi virtaa ohuena kalvona absorboiden hiilidioksidia. Kuvassa 5.4. on esitetty tätekappalekolonne ja eräitä tätepalavaihtoehtoja. [30]



**Kuva 5.4.** Tätekappalekolonne [51] ja tätepalavaihtoehtoja [52]. Nuolilla on osoitettu alueet, joihin tätekappaleet sijoitetaan.

Kuplakolonnissa kaasu kuplitetaan kolonnin pohjalla ja se virtaa ylöspäin vastakkaiseen suuntaan veden kanssa. Vesi absorboi pienistä kaasukuplista hiilidioksidin itseensä. Kuvassa 5.5. esitetään kuplakolonnissa syntyviä kuplia.



**Kuva 5.5.** Kuplakolonnissa syntyvät kaasukuplat [53].

Pystymallisten kolonnien lisäksi, absorptiossa voidaan käyttää esim. vaakamallista absorptioreaktoria, jossa käytetään usein kaasun ja veden vastavirtauksen lisäksi erillistä sekoitinta absorption tehostamiseksi. Tällaisia sekoitusreaktoreita ei kuitenkaan ole vielä muussa kuin tutkimuskäytössä hiilidioksidin absorptiossa, koska erillinen sekoitin kuluttaa energiaa ja alentaa prosessin hyötysuhdetta. Energiatehokkaan sekoitusreaktori-metelmän kehitystyötä tehdään kuitenkin tälläkin hetkellä. [54]

Absorptioprosessin jälkeen, hiilidioksidista tyhjentyneen savukaasun poistuu absorptiokolonista korkeassa paineessa. Joissain erotusprosesseissa savukaasun paineesta aiheutuva potentiaalienergia otetaan talteen erillisellä kaasuturbiinilla, jossa savukaasun paisunta muutetaan esimerkiksi sähköenergiaksi [30]. Turbiinin jälkeen savukaasu ohjataan esimerkiksi savupiipun kautta ympäristöön.

Absorptioprosessin jälkeen ”hiilidioksidirikas” vesi ohjataan desorptiovaiheeseen, jossa veteen liuennut hiilidioksidi erotetaan vedestä ja ohjataan joko hyötykäyttöön, varastointiin tai ympäristöön. Desorptiossa liuottimen painetta lasketaan ja lämpötilaa voidaan nostaa, jolloin liuottimen hiilidioksidin liuotuskapasiteetti laskee ja hiilidioksidi siirtyy takaisin kaasufaasiin. Prosessi on vastakkainen absorptiolle ja siinä pätevät samat diffuusion- ja rajakerrossiirtymät, kuin absorptiossa. Desorptiovaihe voi rakentua useammasta vaiheesta, jossa hiilidioksidia vapautetaan useassa eri paineessa ja lämpötilassa. Monivaiheisella desorptiolla saadaan tehostettua kokonaisdesorptiota, koska hiilidioksidin faasien pitoisuusgradientit pysyvät suurempina, kuin yksittäisessä desorptiossa. Desorptiot tapahtuvat desorptiokolonneissa, jotka voivat olla absorptiokolonneiden tapaan täytetty erilaisilla täytepaloilla, jotta veden ja kaasun kontaktipinta-ala muodostuisi mahdollisimman suureksi. Viimeinen vaihe desorptiossa on usein alipaineinen, jolla lasketaan veden hiilidioksidin liuotuskapasiteetti mahdollisimman alas ja vesi ”tyhjenee” hiilidioksidista. Desorption jälkeen erotettu hiilidioksidi kuivataan ja paineistetaan jatkokäyttöä varten. [30]

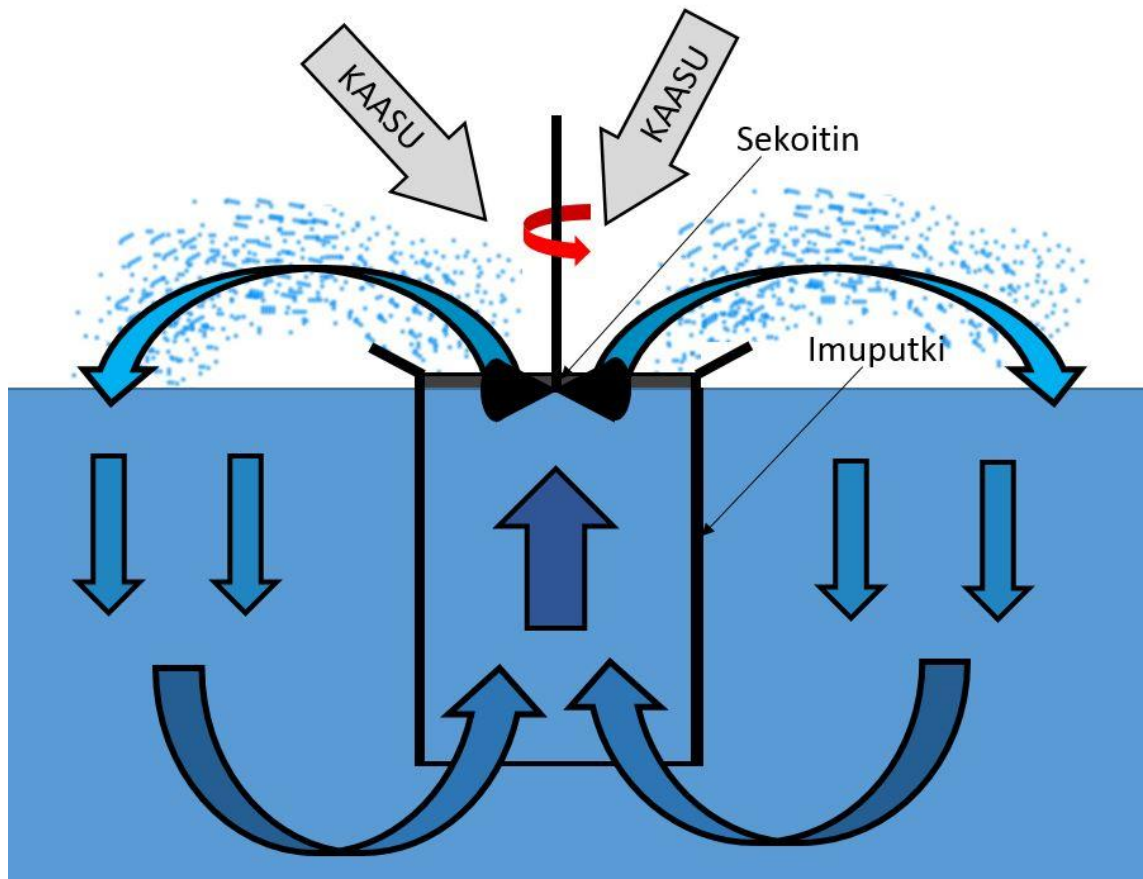
Mikäli koko erotusprosessin tarkoitus on ollut savukaasun puhdistus hiilidioksidista, eikä erotetulla hiilidioksidilla ole käyttöä, voidaan desorptio suorittaa ns. strippaamalla ympäristöön ilmaa käyttämällä. Strippauksessa desorptiokolonniin syötetään normaalia ilmaa, jolloin faasien pitoisuusgradientti kasvaa ja hyvin suuri osa veteen liuenneesta hiilidioksidista siirtyy ilmaan. Tällöin ei tarvita desorption alipaineistusta, joka säästää energiaa. Strippauksen käyttö kuitenkin sekoittaa erotetun hiilidioksidin ilmaan, eikä hiilidioksidia saada talteen. [30]

Desorptiovaiheen jälkeen, hiilidioksidista ”köyhtynyt” vesi ohjataan desorptiokolonnista paineenkorotuspumpulle, jossa vesi paineistetaan takaisin absorptiopaineeseen. Tätä ennen, vesikiertoon voidaan lisätä ns. make-up vettä, joka korvaa prosessista esim. savukaasujen ja talteenotetun hiilidioksidin mukana poistuneen veden määrän. Paineen korotuksen jälkeen, vesi ohjataan lämmönvaihtimelle. Vettä täytyy jäähdyttää, koska sen lämpötila on noussut prosessin aikana, johtuen esim. savukaasun ja paineenkorotuksen tuomasta lämpöenergiasta. Jäähdytyksen jälkeen, vesi syötetään uudelleen absorptiosäiliöön ja prosessikierto jatkuu. [30]

### 5.3 Pintasekoitus

Pintasekoitus on energiatehokas nesteen ja kaasun välinen sekoitusmenetelmä. Pintasekoituksessa, sekoitin syrjäyttää nestettä suoraan nestepinnasta, samalla pisaroittaen nesteen pieniksi pisaroiksi kaasun sekaan. [54]

Pintasekoitin rakentuu itse sekoittimesta ja sen ympärillä olevasta imuputkesta. Imuputken tehtävänä on estää pelkän nesteen pintakerroksen sekoittuminen, eli putken yläpäästä syrjäytynyt neste korvautuu imuputken alapäästä virtaavalla nesteellä. Näin koko nestetilavuus kiertää ja sekoittuu sekoituksen aikana. Kuvassa 5.6. on esitetty erittäin pelkistetty pintasekoituksen toiminta. [54]



**Kuva 5.6.** Pintasekoituksen pelkistetty toiminta [54].

Pintasekoitus vaatii nestetilavuuden sekoitukseen huomattavasti vähemmän energiaa, kuin dynaaminen koko nestetilavuutta sekoittava sekoitin. Pintasekoituksessa, sekoittimen roottorin lavat koskettavat vain osittain nestettä, kun koko tilavuutta sekoitettaessa roottorin lapojen liikettä vastustaa koko ympäröivä nestemäärä. Kuvassa 5.7. on esitetty kaksi tyypillistä tilavuussekoitusreaktoria, joissa nesteen sekoitus tapahtuu yhdellä tai kahdella sekoituspropellilla. [54]





**Kuva 5.7.** Tyypillisiä nesteen tilavuussekoittimia [55] [56].

Normaalit tilavuussekoittimet ovat käytännöllisiä, kun sekoitus tapahtuu esim. kiinteän faasin ja nestefaasin tai kahden nesteen välillä. Pintasekoitus on kuitenkin erinomainen menetelmä kaasu- ja nestefaasin väliseen sekoitukseen. [54]

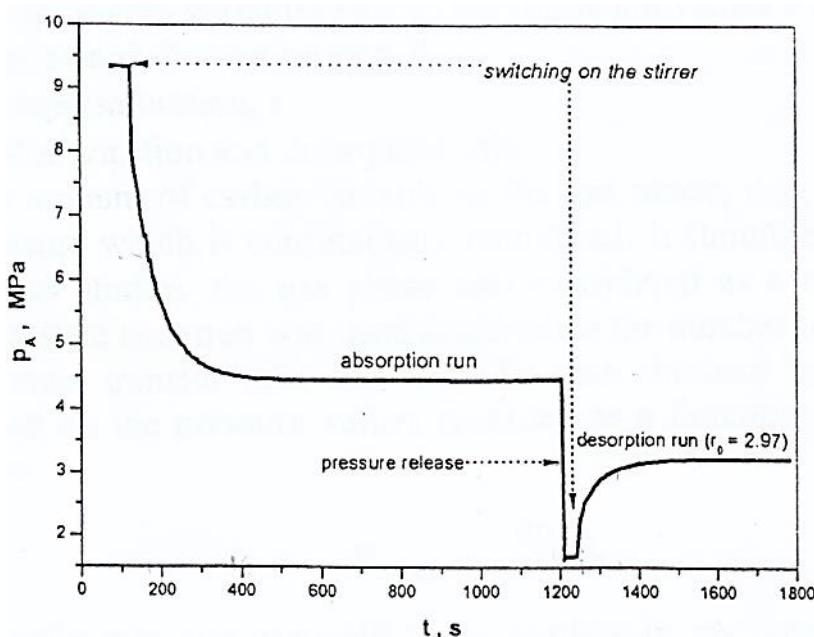
### 5.3.1 Pintasekoituksen vaikutus fysikaaliseen absorptioon

Sekoitusreaktorit eivät ole yleisiä hiilidioksidin absorptiokäytössä, vaan niiden käyttö on hyvin tutkimusluonteista. Hiilidioksidin vesiabsorptioon käytetään pääsääntöisesti vain absorptiokolonnejä. Syynä ovat sekoitusreaktorin sekoittimen kuluttama energia sekä veden ja kaasun välinen pieni kontaktipinta-ala. Kolonniratkaisussa ei tarvita erillistä sekoitusta, vaan kaasu ja vesi sekoittuvat tiheyseron ansiosta. Perinteisen sekoitusreaktorin energiaa vaativasta nesteen sekoituksesta huolimatta, kaasun ja veden välinen kontaktipinta-ala pysyy alhaisena, sillä kaasu pääsee kontaktiin vain nesteen pintakerroksen kanssa. Sekoitusreaktorin käyttö kuitenkin mahdollistaisi absorptioprosessin merkittävästi pienemmän fyysisen koon, sillä absorptiokolonnit ovat usein moni kymmenmetrisiä pystymallisia säiliöitä, joiden rakentaminen ja asennuttaminen käyttökohteeseen vaativat tarkkaa suunnittelua ja lisäävät kustannuksia. Tehokas ja kompakti sekoitusabsorptioprosessi laskisi myös muita investointikustannuksia, sillä esim. prosessilaitteet voitaisiin suunnitella nykyisiä pienemmiksi vähäisemmän liuotin kierron ansiosta. [54]

Pintasekoitin voi tuoda ratkaisun tähän sekoitusreaktoreiden ongelmaan. Pintasekoitin rikkoo nesteen pinnan pieniksi pisaroiksi, joka kasvattaa kaasun ja nesteen välistä kontaktipinta-alaa. Lisäksi veden pisaroitus minimoi nesteen ja kaasun rajakerrokseen syntyvän rajakerrosten kyllästymisen ja tyhjentymisen, joka on yleinen ongelma virtausdynamiikassa. Nämä tekijät nopeuttavat hiilidioksidin absorptiota veteen merkittävästi. Absorptiopinta-alan kasvun lisäksi, pintasekoitus kierrättää koko vesimassaa, joka ehkäisee

vain paikallisen hiilidioksidin absorboitumisen. Näin koko vesimäärän absorptiokapasiteetti tulee hyödynnettyä. Veden kierrätys mekanismi on kuitenkin sellainen, ettei itse sekoituksen energiaa tarvitse käyttää vesimassan kierrättämiseen, vaan sekoittimen syrjäyttämästä nesteestä aiheutuu paine-ero, minkä vaikutuksesta nestetilavuuteen syntyy jatkuva kierto. Tämä on merkittävä etu, minkä vuoksi pintasekoituksen vaikutusta hiilidioksidin absorptiokäytössä tulee tutkia. [54]

Sekoituksen vaikutuksesta hiilidioksidin absorptioon on tehty tutkimustyötä jo aiemmin ja niiden tulokset ovat olleet rohkaisevia. Kuvassa 5.8. on esitetty puolalaisen tutkijatiimin tekemä panostoiminen hiilidioksidin vesiabsorptiokoe, jossa hiilidioksidi on liuotettu veteen sekoituksen avulla.



**Kuva 5.8.** Sekoituksen vaikutus hiilidioksidin absorptiossa veteen [57].

Tutkimuksessa osa sekoitusreaktorin tilavuudesta oli vettä ja osa kaasutilaa. Kaasutilaan syötettiin kaasua, jonka hiilidioksidipitoisuus oli 100 til- %. Kokeen alussa, sekoitusreaktori paineistettiin hiilidioksidilla n. 9,4 MPa (mega Pascal) paineeseen, jonka jälkeen reaktori suljettiin. Tämän jälkeen käynnistettiin sekoitus. Kuvaajasta nähdään, kuinka sekoitusreaktorin paine laski voimakkaasti sekoituksen käynnistyttyä. Paine laskee, koska hiilidioksidi liukenee kaasusta veteen ja hiilidioksidin osapaine kaasussa vähenee. Kun sekoitusreaktorin paineen muutos pysähtyy, on tasapainotila veden ja kaasun hiilidioksidin pitoisuuden suhteen saavutettu. Tällöin hiilidioksidi ei enää siirry kaasun ja veden välillä ilman systeemin olosuhteiden muutoksia. [57]

Kun tasapainotila saavutettiin, pysäytettiin sekoitus ja sekoitusreaktorin paine tasattiin normaaliin ilmanpaineeseen. Tällöin osa veteen liukenemattomasta hiilidioksidista poistettiin reaktorista. Tämän jälkeen sekoitusreaktori suljettiin ja sekoitus käynnistettiin uudel-

leen. Koska reaktorin kaasutilan hiilidioksidin osapaine oli alentunut, syntyi veden ja kaasutilan välille hiilidioksidin pitoisuusero. Tällöin hiilidioksidi desorboitui vedestä takaisin kaasuun sekoituksen nopeuttamana. Hiilidioksidin desorption vaikutuksesta, reaktorin paine kasvoi, kunnes kaasu ja vesi saavuttivat uuden tasapainotilan hiilidioksidin pitoisuuden suhteen. [57]

Kuvasta 5.8. nähdään sekoituksen suuri merkitys hiilidioksidin absorptiossa ja desorptiossa. Ennen sekoituksen käynnistystä, reaktorin paine pysyy lähes vakiona. Sekoituksen käynnistyttyä jälkeen, paine muuttuu merkittävästi sekä absorptio-, että desorptiovaiheissa. Edellä esitetty tutkimus on kuitenkin suoritettu käyttämällä tehokasta nesteen sekoitinta, joka suhteellinen energiankulutus on korkea. Jotta sekoitusreaktorin käyttö hiilidioksidin absorptiossa olisi kustannustehokasta, on tehokkaan sekoituksen energiantarve oltava alhainen. Tämän vuoksi energiatehokkaan pintasekoituksen vaikutusta hiilidioksidin absorptioon on tutkittava. [54]

### 5.3.2 Absorboituneen hiilidioksidin määrän laskenta

Veteen absorboituneen hiilidioksidin massan laskentakaava suljetussa, panostoisimisessa absorptioreaktorissa, voidaan johtaa ideaalikaasun tilanyhtälöstä (5), kun tutkimuksessa vallitsevat olosuhteet tiedetään.

$$pV = nRT \quad (5)$$

missä,  $R$  on yleinen kaasuvakio, jonka arvo on  $8,31446 \text{ [J K}^{-1}\text{*mol}^{-1}\text{]}$   
 $p$  on systeemin paine [Pa]  
 $n$  on kaasun ainemäärä [mol]  
 $V$  on kaasun tilavuus [ $\text{m}^3$ ]  
 $T$  on systeemin lämpötila [K]

Kaavasta (5) saadaan johdettua paineen muutoksen avulla kaasun massan muutos.

$$\Delta m = \frac{\Delta p MV}{RT} \quad (6)$$

missä,  $\Delta p$  on systeemin paineen muutos [Pa]  
 $M$  on kaasun moolimassa [g/mol]  
 $m$  on kaasun massa [g]  
 $\Delta m$  kaasun massan muutos [g]

Kaavasta (6) voidaan johtaa yhtälö absorptiopeuden laskemiseksi.

$$v_{abs} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad (7)$$

missä,  $v_{abs}$  [g/s] on hiilidioksidin absorptiopeus  $\Delta t$  [s] on ajan muutos. Kaavojen (4), (5) ja (6) avulla voidaan laskennallisesti päätellä panostoitimen reaktorin hiilidioksidin absorptiopeus ja absorptiomäärä. [58]

## 6. KOKEELLINEN OSUUS

Diplomityön kokeellisessa osassa tutkitaan nestepinnan voimakkaan pintasekoituksen vaikutuksia hiilidioksidin fysikaaliseen absorptioon ja absorptionopeuteen. Tärkeimpänä tehtävänä on selvittää, nopeuttaako pintasekoitus hiilidioksidin absorptiota veteen ja millaisia absorptionopeuksia pintasekoituksen avulla saavutetaan. Liuottimena absorptioprosessissa käytetään vettä. Jatkuvan hiilidioksidin talteenotto- tai erotusprosessin toimintaa tai siihen liittyviä kustannuksia ei tutkita, vaan keskitytään vain absorptioprosessin toimintaan ja nopeuteen. Myöskään absorptiolle käänteistä prosessia, desorptiota ei tämän työn kokeellisessa osassa tutkita, sillä siitä on tutkimuksen teettämällä yrityksellä tarpeeksi tutkimustietoa jo olemassa. Tässä luvussa käydään ensin läpi tutkimuksen lähtökohdat ja koeajojärjestelyt, jonka jälkeen esitellään koeajojen suoritus ja eri koeajojen erittelyt.

Opinnäytetyö on osana tuotekehitysprojektia, jossa päämääränä on kehittää uusi, kompakti ja kustannustehokas ratkaisu prosessoitavan kaasun hiilidioksidin talteenottoa varten. Kokeellisen osion tuottamien tulosten perusteella, tutkimuksen teettämä yritys tekee jatkopäätökset prosessin kehittämiseksi, jatkotutkimuksista ja demonstraatiolaitteistojen valmistuksesta.

### 6.1 Lähtökohdat

Kokeellisen osan päätarkoituksena on tutkia hiilidioksidin fysikaalista absorboitumista veteen pintasekoittimen avustamana sekoitusreaktorissa. Voimakkaan pintasekoituksen uskotaan tehostavan hiilidioksidin absorptionopeutta vähintään 50-kertaiseksi verrattuna ilman sekoitusta tapahtuvaan absorptioon. Myös veteen liuenneen hiilidioksidin määrää tutkitaan, mutta teoreettisen maksimi liukoisuuspitoisuuden saavuttaminen ei ole tutkimuksen päämäärä. Absorptiokokeet suoritetaan panostoimisena, eli reaktori on suljettu absorptioprosessin ajan, jolloin ainevirtauksia reaktoriin tai reaktorista pois, ei tapahdu.

Absorptioprosessin kehittäminen on hyödyllistä, sillä nopea absorptioprosessi mahdollistaa prosessin kierrättämän nestemäärän vähentämisen, minkä avulla koko hiilidioksidin erotus- ja talteenottoprosessi voidaan suunnitella merkittävästi nykyisiä prosesseja tehokkaammaksi. Pintasekoituksen toimintaperiaatteen ansiosta sekoitus ei kuitenkaan vaadi suurta määrää energiaa, vaan absorptioprosessi pysyy kustannuksiltaan edullisena.

Absorptioprosessin nopeutta tutkitaan mittaamalla sekoitusreaktorissa vallitsevan paineen muutosta absorption aikana. Paineenmuutoksen avulla voidaan laskea veteen absorboitunut hiilidioksidin määrä ja absorptioprosessin nopeus, kun kaikki lähtöarvot, kuten reaktorissa vaikuttava paine, veden määrä, kaasun määrä, kaasun koostumus ja lämpötilat tunnetaan. Veteen absorboitunutta hiilidioksidin määrää mitattiin läpi koeajojen myös

erillisellä veden hiilidioksidin pitoisuusmittauksella, jolla voitiin varmentaa paineen muutoksesta ja kaasutilan kaasun koostumuksen muutoksesta tehtävät päätelmät.

## 6.2 Koeajojärjestelyt

Koeajojärjestely muodostuu viidestä pääelementistä: reaktorisäiliöstä ja siihen liittyvistä laitteista ja osista, prosessikaasuista, mittalaitteista, koeajojen suorituspaikasta (ja sen ympäristöstä) sekä muista prosessiosista.

Koeajot suoritettiin tutkimuksen tilaaman yrityksen omistamalla hiilidioksidin sekoitusreaktorilla, joka täytti vaadittavat paineluokitukset ja turvallisuusmääritteet kyseenomaisille testeille. Reaktorina toiminut painesäiliö oli painetarkastettu ja varustettu tarvittavilla varolaitteilla. Sekoitukseen käytettiin pintasekoitinta, jonka moottorin nimellisteho oli 1,5 kW. Pintasekoittimen pyörintänopeutta ei säädetty koeajojen aikana, vaan pyörintänopeus oli vakio. Tarkemmat pintasekoittimen ja sekoitusreaktorin tiedot, ominaisuudet ja kuvat on esitelty liitteessä A.

Tarvittavat kaasut saatiin nestekaasupulloista/pullopatteristoista, joiden kaasunsyöttöä säätämällä reaktori saatettiin haluttuun tilaan, eli paineeseen ja kaasutilan kaasukoostumukseen. Prosessikaasuina käytettiin AGA Oy:n toimittamia hiilidioksidikaasua CO<sub>2</sub> ja typpikaasua N<sub>2</sub> sekä koeajojen suorituspaikalla tuotettua paineilmaa.

Reaktorin tilaa ja sen sisällä tapahtuvia muutoksia mitattiin neljänlaisilla mittauksilla; paine-, lämpötila- ja happi- ja hiilidioksidipitoisuusmittauksilla. Reaktorin sisällä vallitsevaa painetta mitattiin kolmella eri mittarilla; 2 kpl mittareista oli analogisia ja 1 kpl digitaalinen, jonka data kerättiin digitaalisesti dataloggeriin. Digitaalisessa painemittauksessa käytettiin *Keller type PR-25* paineanturia, joka oli varustettu foliokalvolla an-turilla. Paineanturi on esitetty kuvassa 6.1.



**Kuva 6.1.** Keller type PR-25 paineanturi [59].

Paineanturin tietojen keruuseen käytettiin *National Instruments LabVIEW*- ohjelmistoa. Analogisten painemittausten data kirjattiin muistiin manuaalisesti. Reaktorissa olevan veden lämpötilaa mitattiin kahdesta pisteestä, joista toisen data kerättiin dataloggeriin. Hiilidioksidi- ja happipitoisuuksia mitattiin kahdesta pisteestä; suoraan säiliön kaasutilasta ja säiliöstä johdetusta vedestä. Kaikki pitoisuusmittausten data kerättiin talteen. Kaasun pitoisuusmittauksiin käytettiin kuvassa 6.2. esitettyä *Geotech G100*- analysaattoria.

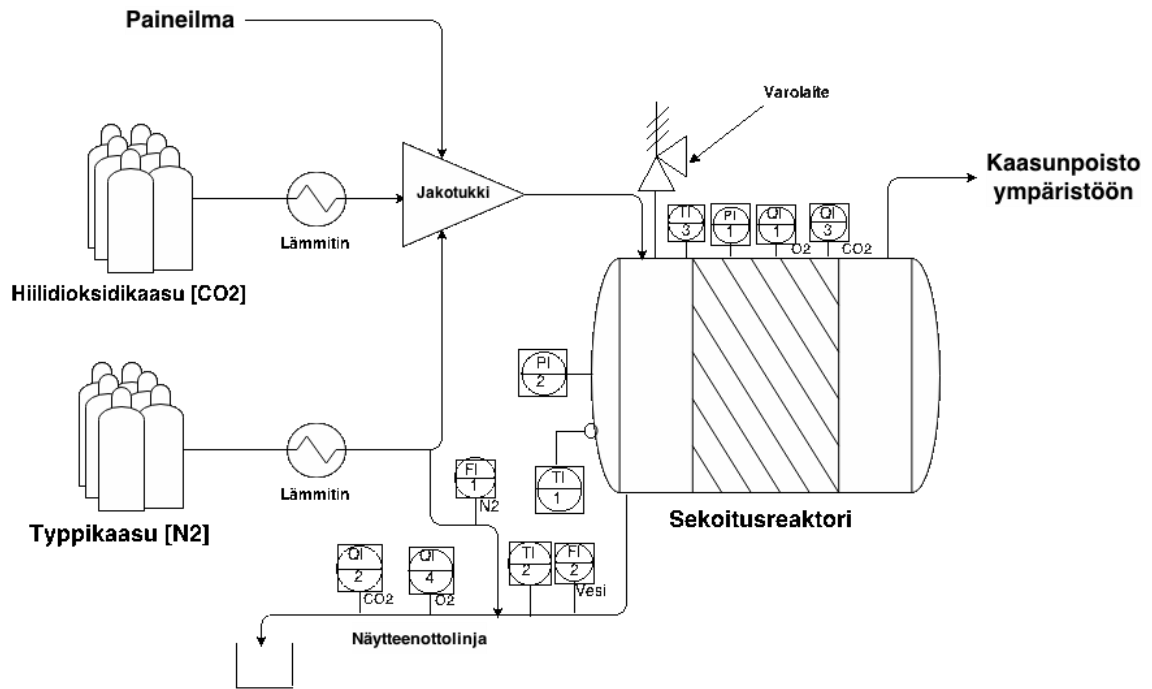


**Kuva 6.2.** *Geotech G100 –hiilidioksidi ja happianalysaattori, jossa on myös lämpötilamittaus [60].*

Kaikkien mittausjärjestelyiden kalibroinnista ja oikeaoppisesta käytöstä vastasi Mikkelin ammattikorkeakoulun Kuitulaboratorion asiantunteva käyttö- ja tutkimushenkilöstö. Käytettyjen mittalaitteiden kalibrointimenetelmät ja – ohjeet on esitetty työn liitteessä C.

Muita koeajojärjestelyissä käytettyjä prosessiosia olivat putket, letkut, kaasulämmitimet, venttiilit ja liittimet, jotka eivät kuuluneet säiliöön, mittalaitteisiin tai prosessikaasupaketteihin. Koeajot suoritettiin Savonlinnassa, Mikkelin ammattikorkeakoulun Kuitulaboratoriolla. Koeajot ja niiden valmistelut ajoittuivat aikavälille 17. – 28.11.2014.

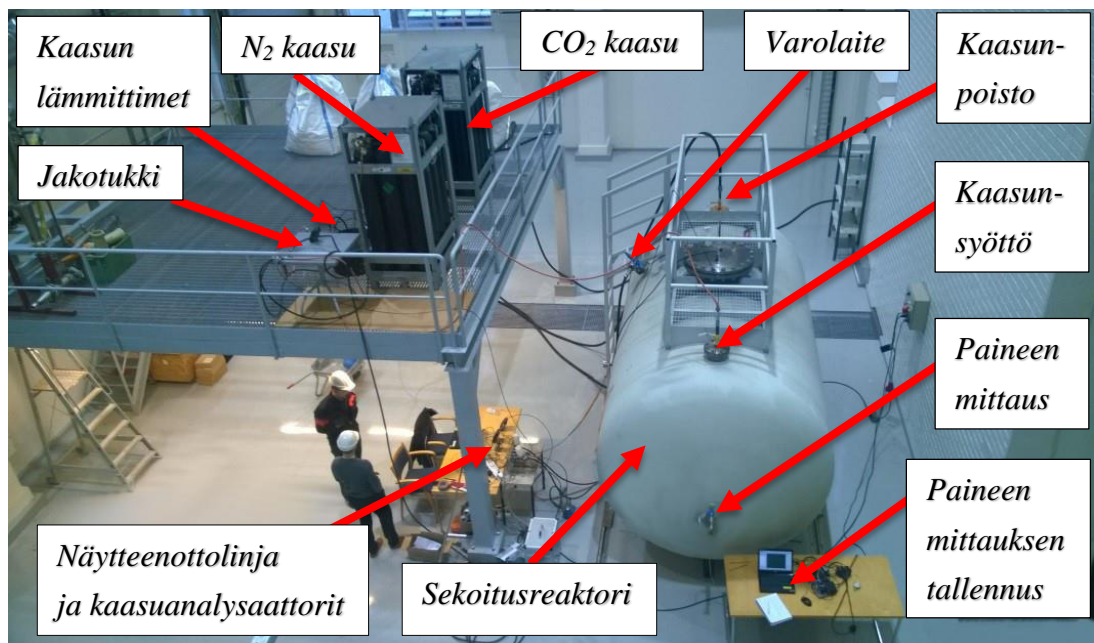
Kuvassa 6.3. on esitetty koeajojärjestelyjen yksinkertaistettu prosessikaavio.



**Kuva 6.3.** Koeajojärjestelyjen yksinkertaistettu prosessikaavio.

Kuvaan 6.3. on merkitty koeajojärjestelyssä käytetyt mittausinstrumentit. TI-instrumentit ovat lämpötilamittauksia, PI-instrumentit painemittauksia, QI-instrumentit kaasun pituusmittauksia ja FI-instrumentit virtausmittauksia. Tarkempi prosessikaavio on esitetty liitteessä A.

Kuva 6.4. on koeajopaikalta taltioitu valokuva, johon on liitetty kuvassa näkyvien prosessiosien selitteet.



**Kuva 6.4.** Koeajojärjestelyt ja selitteet.



Kaasunpoisto ja varolaitteen purkausletkut oli ohjattu koeajohallin ovien kautta suoraan ulkotilaan. Koeajotilanteissa oli aina myös erillinen hiilidioksidimittari, jolla seurattiin koeajoympäristön hiilidioksidipitoisuutta mahdollisten kaasuvuotojen varalta.

### 6.3 Koeajojen suorittaminen

Testijakson aikana suoritettiin yhteensä viisi koeajoa. Koeajoissa testattiin hiilidioksidin absorptionopeuksia ja -määriä veteen erilaisilla kaasukoostumuksilla ja veden lämpötiloilla. Koeajot suoritettiin panostyyppisesti, eli kaasun tai veden jatkuvaa virtausta ei absorption aikana tapahtunut. Tuotekehitysprojektin kohteena oleva prosessi tulee kuitenkin olemaan jatkuva, jossa käsiteltävä kaasu (esim. voimalaitoksen savukaasu) ja absorbentti (esim. vesi) virtaavat jatkuvasti säiliön läpi ja säiliön paine pidetään vakiona.

Suoritettujen koeajojen tärkeimpänä tehtävänä oli selvittää hiilidioksidin absorptionopeus veteen välittömästi pintasekoittimen käynnistyksen jälkeen. Tätä absorptionopeutta merkitään  $v_{abs,ps}$ . Tämä on absorptionopeus, jonka uskotaan pysyvän vakiona jatkuvassa prosessissa. Ilman sekoitusta tapahtuvaa absorptionopeutta merkitään  $v_{abs,es}$ . Panostois- mien koeajoprosessin vuoksi, ei hiilidioksidin liukoisuuden arvo ole paras absorptioprosessin arviointiperuste. Panostoimisessa prosessissa olosuhteet muuttuvat säiliössä jatkuvasti absorption aikana, kuten esimerkiksi hiilidioksidipitoisuus kaasussa vähenee ja veden hiilidioksidipitoisuus kasvaa. Näiden seurauksena säiliössä vaikuttava paine laskee, joka myös alentaa absorptionopeutta.

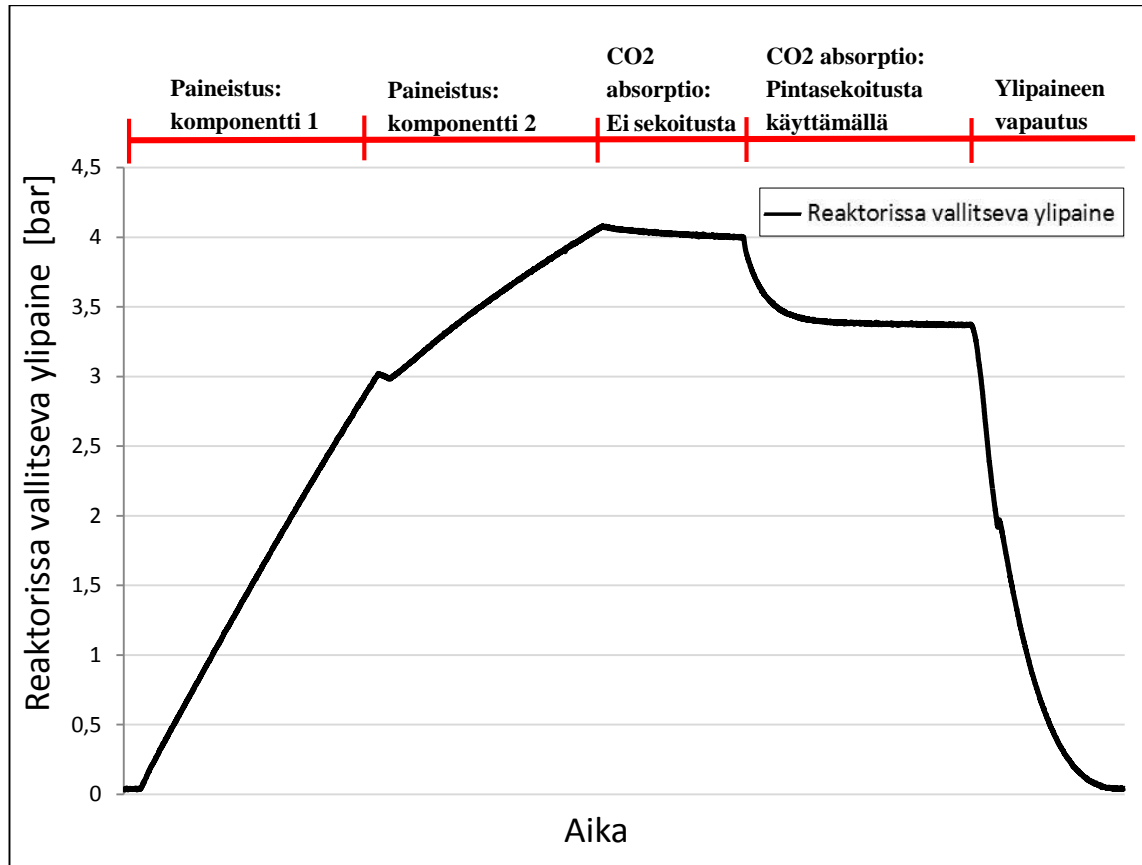
Koeajojen alussa sekoitusreaktoriin, jonka kokonaistilavuus oli noin  $20\text{ m}^3$ , oli täytetty noin  $10\text{ m}^3$  vettä. Veden lämpötila tunnettiin. Säiliön poistoyhteet suljettiin, jonka jälkeen säiliön kaasutilaan (n.  $10\text{ m}^3$ ) aloitettiin kaasun syöttö. Tätä kutsutaan *paineistusvaiheeksi*. Haluttu kaasukoostumus saatiin aikaan kaasukomponenttien syöttöjen vaiheistuksella. Kaasujen syöttöä jatkettiin, kunnes saavutettiin haluttu kaasukoostumus ja paine. Kaasutilan kaasupitoisuuksia mitattiin koko koeajon ajan  $\text{CO}_2/\text{O}_2$ -pitoisuusmittauksella. Myös veteen absorboituneen hiilidioksidin määrää mitattiin jatkuvasti veden hiilidioksidin pitoisuusmittauksella. Paineistus vaiheistettiin aina siten, että 100 til- % hiilidioksidi-kaasu syötettiin reaktoriin viimeisenä komponenttina. Tällä tavoin minimoitiin hiilidioksidin kontaktiaika veden kanssa ennen sekoituista.

Kun haluttu paine ja kaasukoostumus saavutettiin, lopetettiin kaasujen syöttö. Tämän jälkeen odotettiin n. 5 minuuttia ilman toimenpiteitä, jotta pystyttiin arvioimaan hiilidioksidin absorptionopeutta ilman pintasekoitusta. Tätä vaihetta kutsutaan ”*CO<sub>2</sub> absorptio: ilman sekoitusta*”- vaiheeksi. Mitattavien suureiden arvot kirjattiin jatkuvasti muistiin.

Seuraavaksi käynnistettiin pintasekoitin ja seurattiin paineen laskua. Kun paineen muutos pysähtyi, pysäytettiin sekoitin. Tämä vaihe on merkitty ”*CO<sub>2</sub> absorptio: pintasekoitusta*

*käyttämällä*”- vaiheeksi. Veteen absorboituneen hiilidioksidin määrä ja absorptio nopeus laskettiin sekoitusreaktorin paineen muutoksen arvoja tulkitsemalla.

Viimeisessä vaiheessa vapautettiin reaktorissa vallitseva ylipaine ympäristöön. Kuva 6.5. selventää koeajovaiheistusta.



**Kuva 6.5.** Koeajojen vaiheistus.

Kuvassa 6.5. kuvaajan pystyakselilla on sekoitusreaktorissa vallitseva ylipaineen määrä ja vaak-akselilla aika.

## 6.4 Suoritetut koeajot

Seuraavaksi käydään läpi tehtyjen koeajojen tyypit ja lähtöarvot. Lähtöarvoilla tarkoitetaan tilannetta, jossa sekoitusreaktori on paineistettu haluttuun tilaan ja kaasukoostumukseen ennen sekoituksen käynnistystä. Suoritetut koeajot erosivat toisistaan käytetyn kaasukoostumuksen, täyttöpaineen ja veden lämpötilan osalta. Kaasukoostumusten arvioinneissa on jätetty ilmoittamatta muut ilmassa esiintyvät komponentit, kuten argon, neon, helium ja vety, koska niiden merkitys on koeajojen kannalta erittäin vähäinen. Yksittäinen koeajo kesti tyypillisesti n. 2 – 3 tuntia.

### 6.4.1 Koeajo 1.

Ensimmäisen koeajo suoritettiin 18.11.2014 ja sen tarkoituksena oli hiilidioksidin absorption tutkimisen lisäksi toimia järjestelmän toimintatestinä. Ennen tätä koeajoa järjestelmää oli testattu paineilmapaineistuksella, mutta sekoituksen ja absorption vaikutuksia ei ollut testattu. Koeajon 1. lähtöarvot on koottu taulukkoon 6.1.

*Taulukko 6.1. Koeajo 1. lähtöarvot.*

<b>Täyttöpaine [bar]</b>	4,07
<b>Veden lämpötila [°C]</b>	16,0
<b>Kaasukoostumus</b>	
-CO <sub>2</sub> [til- %]	60,0
-O <sub>2</sub> [til- %]	10,0
-N <sub>2</sub> [til- %]	30,0
<b>Kaasujen osapaineet</b>	
-CO <sub>2</sub> [til- %]	2,4
-O <sub>2</sub> [til- %]	0,4
-N <sub>2</sub> [til- %]	1,2

Taulukossa 1 olevat kaasukoostumuksen arvot on saatu suoraan mittausten datasta. Testin jälkeen huomattiin, että kaasutilan pitoisuusmittaus ei sijaitse optimaalisessa paikassa ilmoittamaan koko kaasutilan kaasukoostumusta. Alkuperäinen mittauspiste antoi virheellisiä tuloksia, joten mittauksen paikka vaihdettiin seuraaviin testeihin.

Kaasutilan CO<sub>2</sub>-kaasun tilavuusosuus ensimmäisessä koeajossa oli todellisuudessa n. 80 til- %, O<sub>2</sub> osuus n. 5 til- % ja N<sub>2</sub> osuus n. 15 til- %. Tämä vastaa kaasunosapaineita: CO<sub>2</sub> 3,3 bar, O<sub>2</sub> 0,2 bar ja N<sub>2</sub> 0,6 bar.

### 6.4.2 Koeajo 2.

Toinen koeajo suoritettiin 19.11.2014. Koeajossa testattiin lähes 100 til- % hiilidioksidi kaasun absorptiota ja absorptionopeutta veteen pintasekoituksen avustuksella. Koeajon lähtöarvot on koottu taulukkoon 6.2.

**Taulukko 6.2. Koeajo 2. lähtöarvot.**

<b>Täyttöpaine [bar]</b>	4,08
<b>Veden lämpötila [°C]</b>	16,5
<b>Kaasukoostumus</b>	
-CO <sub>2</sub> [til- %]	98,0
-O <sub>2</sub> [til- %]	0,5
-N <sub>2</sub> [til- %]	1,5
<b>Kaasujen osapaineet</b>	
-CO <sub>2</sub> [til- %]	4,0
-O <sub>2</sub> [til- %]	0,0
-N <sub>2</sub> [til- %]	0,1

Toisen koeajon lähtökohtana oli tilanne, johon ensimmäinen koeajo päätettiin. Hiilidioksidin liottimena käytettyä vettä ei vaihdettu ensimmäisen koeajon jälkeen, joten veteen oli liuenneena hiilidioksidia, ennen toisen koeajon aloitusta. Myös kaasutilan pitoisuusmittauksen paikka vaihdettiin ennen toisen koeajon aloittamista, jotta mittaus reagoisi nopeammin kaasutilan koostumuksen muutoksiin. Mittauspisteen muutoksella saatiinkin toivottu tulos ja mittauksen arvot vastasivat laskennallisesti arvioituja arvoja.

### 6.4.3 Koeajo 3.

Kolmas koeajo suoritettiin 20.11.2014 ja siinä käytettiin kaasuseosta, jolla jäljiteltiin esim. voimalaitoksen savukaasun koostumusta. Kaasuseos tuotettiin normaalilla paineilla ja hiilidioksidilla. Koeajon lähtöarvot on koottu taulukkoon 6.3.

**Taulukko 6.3. Koeajo 3. lähtöarvot.**

<b>Täyttöpaine [bar]</b>	4,02
<b>Veden lämpötila [°C]</b>	16,8
<b>Kaasukoostumus</b>	
-CO <sub>2</sub> [til- %]	21,5
-O <sub>2</sub> [til- %]	16,5
-N <sub>2</sub> [til- %]	62,0
<b>Kaasujen osapaineet</b>	
-CO <sub>2</sub> [til- %]	0,9
-O <sub>2</sub> [til- %]	0,7
-N <sub>2</sub> [til- %]	2,5

Kaasuseoksen komponenttien suhteet eivät vastaa täysin voimalaitoksen savukaasujen koostumuksia, sillä tuotettu kaasuseos sisälsi n. 21,5 til- % hiilidioksidia, kun voimalaitoksen savukaasussa hiilidioksidia on tyypillisesti n. 3 – 15 til- %. Myös happipitoisuus tuotetussa kaasuseoksessa oli korkeampi, kuin voimalaitoksen savukaasussa yleisesti.

Hiilidioksidin liuottimena käytettyä vettä ei vaihdettu toisen ja kolmannen koeajon välissä.

#### 6.4.4 Koeajo 4.

Neljäs koeajo suoritettiin 25.11.2014. Koeajossa käytettiin lähes samoja lähtöarvoja, kuin kolmannessa koeajossa. Koeajon lähtöarvot on koottu taulukkoon 6.4.

*Taulukko 6.4. Koeajo 4. lähtöarvot.*

<b>Täyttöpaine [bar]</b>	4,07
<b>Veden lämpötila [°C]</b>	16,8
<b>Kaasukoostumus</b>	
-CO <sub>2</sub> [til- %]	21,6
-O <sub>2</sub> [til- %]	16,6
-N <sub>2</sub> [til- %]	61,8
<b>Kaasujen osapaineet</b>	
-CO <sub>2</sub> [til- %]	0,9
-O <sub>2</sub> [til- %]	0,7
-N <sub>2</sub> [til- %]	2,5

Hiilidioksidin liuottimena käytettyä vettä ei vaihdettu kolmannen ja neljännen koeajon välissä. Ennen neljättä koeajoa, reaktorin kaasutila kuitenkin ”tuuletettiin” puhaltamalla paineilmaa reaktorin läpi pintasekoittimen käydessä, jolloin suurin osa veteen liuenneesta hiilidioksidista desorboitui takaisin kaasuun ja poistui paineilman mukana.

#### 6.4.5 Koeajo 5.

Viides koeajo suoritettiin 27.11.2014. Koeajossa käytettiin kaasukoostumusta, joka vastasi aikaisempien koeajojen koostumusta hiilidioksidin pitoisuuden osalta, mutta hapen määrää vähennettiin selvästi. Teollisuudessa käytettävä meesauuni tuottaa savukaasua, jonka hiilidioksidin, hapen ja typen määrät muistuttavat viidennessä koeajossa käytettävän seoskaasun komponenttien määriä. Koeajon lähtöarvot on koottu taulukkoon 6.5.

**Taulukko 6.5. Koeajo 5. lähtöarvot.**

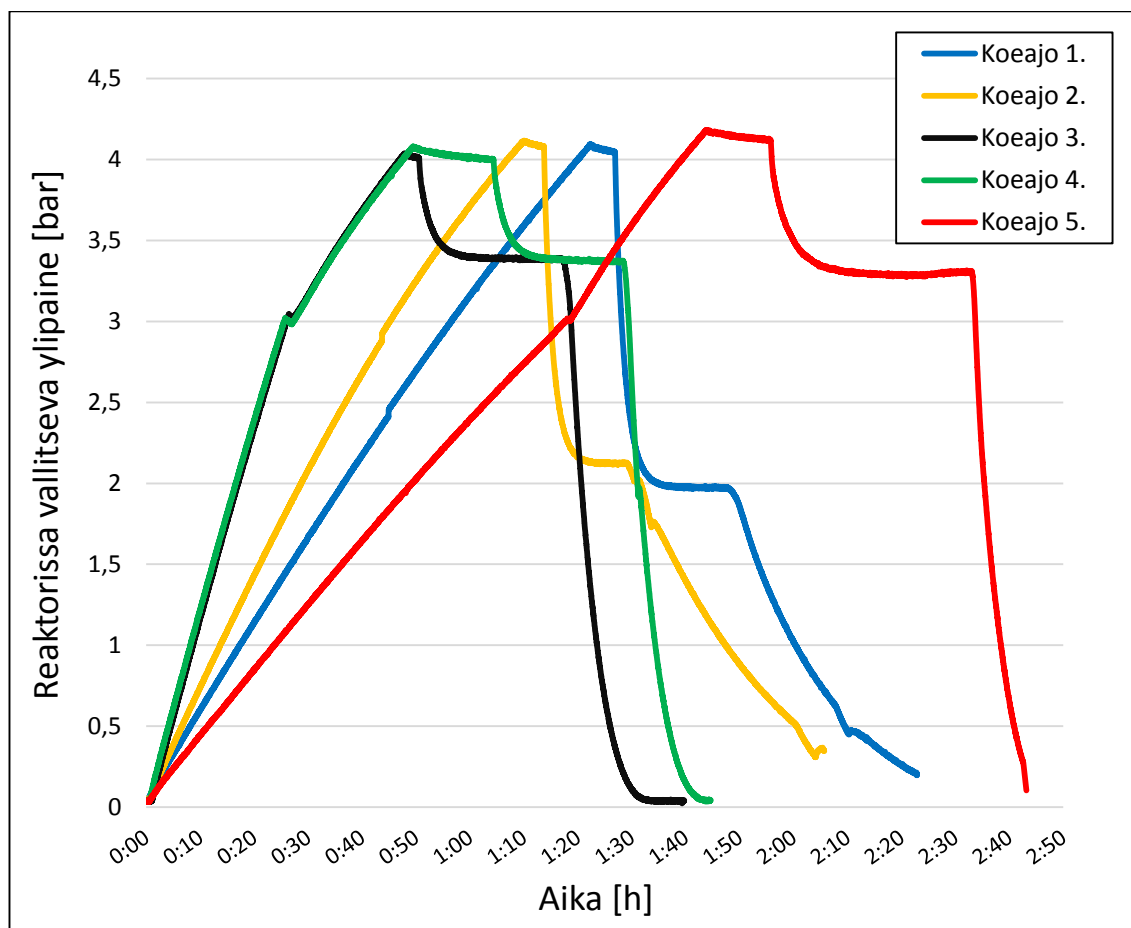
<b>Täyttöpaine [bar]</b>	4,18
<b>Veden lämpötila [°C]</b>	9,5
<b>Kaasukoostumus</b>	
-CO <sub>2</sub> [til- %]	21,3
-O <sub>2</sub> [til- %]	3,8
-N <sub>2</sub> [til- %]	74,9
<b>Kaasujen osapaineet</b>	
-CO <sub>2</sub> [til- %]	0,9
-O <sub>2</sub> [til- %]	0,2
-N <sub>2</sub> [til- %]	3,1

Kaasuseos tuotettiin syöttämällä paineilmaa, 100 til- % typpeä ja 100 til- % hiilidioksidia reaktoriin. Myös hiilidioksidin liuottimena käytettävä vesi vaihdettiin viimeiseen koeajoon, joten siihen ei ollut liuennut hiilidioksidia ennen koeajoa ja sen lämpötila oli alhaisempi.

## 7. KOETULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tässä luvussa käsitellään hiilidioksidin absorptiokokeiden tulokset. Ensimmäisenä esitellään pintasekoituskoeajojen yhdistetyt paine-, hiilidioksidin liukoisuus- ja kaasukoostumus mittaustulokset. Seuraavaksi käsitellään hiilidioksidin liukoisuus tuloksia tarkemmin ja vertaillaan niitä Henryn lain mukaisesti liukenemisen maksimiarvoihin. Tämän jälkeen käsitellään absorptiionopeusmittausten tuloksia ja pintasekoituksesta aiheutuneita kustannuksia suhteessa hiilidioksidin absorptiionopeuteen. Lopuksi analysoidaan tulosten mahdollista virhettä.

Ensimmäisenä käsitellään koeajoissa mitattua reaktorin painetta ja sen muutosta. Kuvassa 7.1. on esitetty kaikista viidestä koeajosta kerätyt paineen muutos käyrät samassa kuvaajassa.



**Kuva 7.1.** Koeajojen yhdistetyt paineen mittaustulokset.

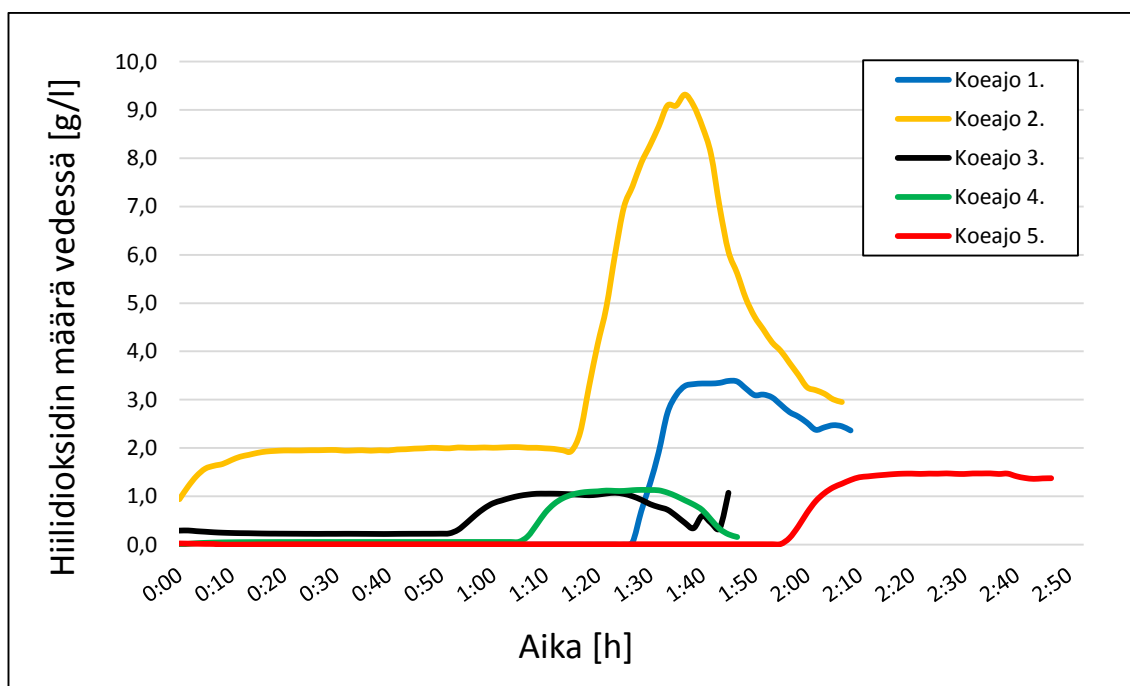
Kuvasta 7.1. nähdään, että reaktorin paineistus on tapahtunut eri koeajoissa, eri nopeudella. Pisin paineistusaika oli koeajossa 5. ja nopein koeajoissa 3. ja 4. Syynä tähän ovat

erot paineilman ja prosessikaasujen (hiilidioksidi ja typpi) erilaiset maksimaaliset syöttönopeudet. Prosessikaasujen syötössä käytettiin käsin säädettäviä säätöventtiilejä, joiden asetukset eivät todennäköisesti olleet jokaisessa koeajossa täysin samat.

Koeajojen täyttöpaineet määräytyivät halutun prosessipaineen ja kaasuskoostumuksen mukaan. Prosessipaineena käytettiin n. 4 bar ylipainetta, eli 5 bar absoluuttista painetta. Halutun kaasuskoostumuksen saavuttamiseksi jouduttiin usein kuitenkin jatkamaan kaasun syöttöä hieman yli suunnitellun täyttöpaineen.

Kuvasta 7.1. nähdään selvästi reaktorissa käytetyn kaasuskoostumuksen vaikutus absorptiionopeuteen ja – määrään. Koeajot 1. ja 2. suoritettiin kaasutilan hyvin korkealla hiilidioksidin pitoisuuksilla, jolloin sekoituksen käynnistys aiheutti nopean ja suuren paineen pudotuksen. Koeajot 3., 4. ja 5. suoritettiin hiilidioksidin pitoisuudella n. 21 til-%, jolloin sekoituksen käynnistyksestä aiheutuva paineen muutos oli huomattavasti vähäisempi, kuin kahdessa ensimmäisessä koeajossa.

Seuraavaksi käsitellään hiilidioksidin liukenemismäärän mittausten tuloksia. Kuvassa 7.2. on esitetty veteen liuenneen hiilidioksidin määrän mittausten tulokset koeajoissa.



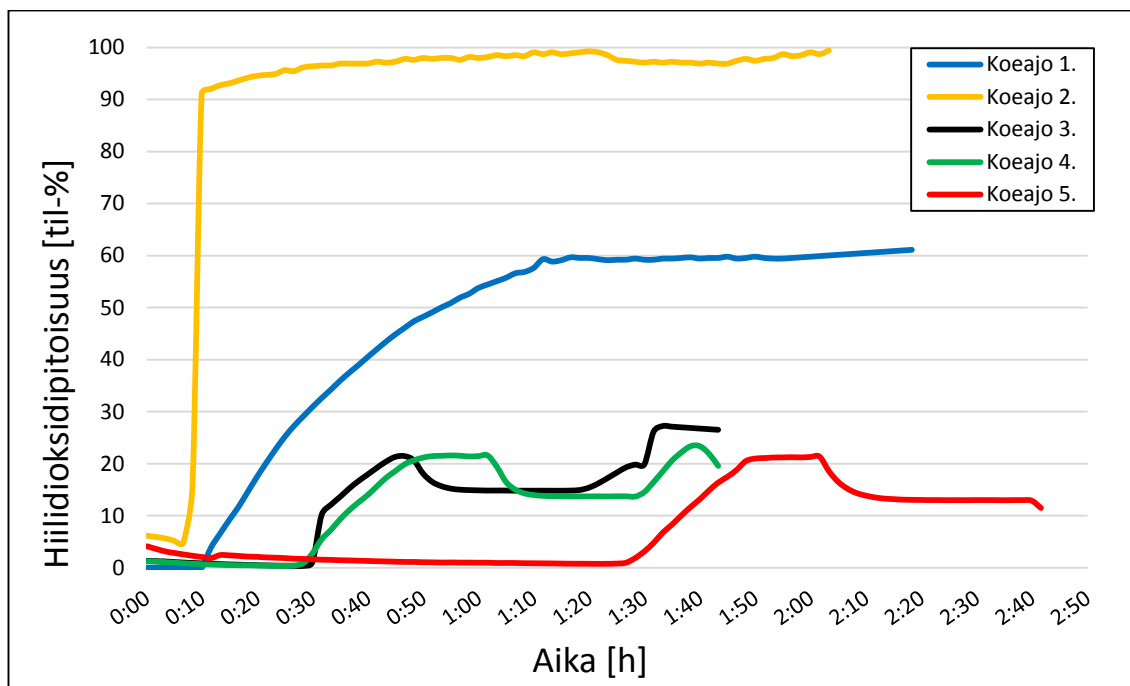
**Kuva 7.2.** Veteen liuenneen hiilidioksidin määrä koeajojen aikana.

Kuvasta 7.2. nähdään, että veteen liuenneen hiilidioksidin määrä riippuu selvästi reaktoriin syötetyn kaasuseoksen hiilidioksidin pitoisuudesta. Koeajojen 3., 4. ja 5. tulokset ovat selvästi alhaisemmat, kuin koeajojen 1. ja 2. Kuvaajasta nähdään myös, että koeajossa 5. on saavutettu korkeammat liukenemismäärät, kuin koeajossa 3. ja 4., joka selittyy koeajossa 5. käytetyn kaasuseoksen vähäisemmällä hapen osuudella ja hieman korkeammalla täyttöpaineella. Hiilidioksidin tilavuusosuus oli koeajossa 5. pienempi, kuin koeajoissa 3.



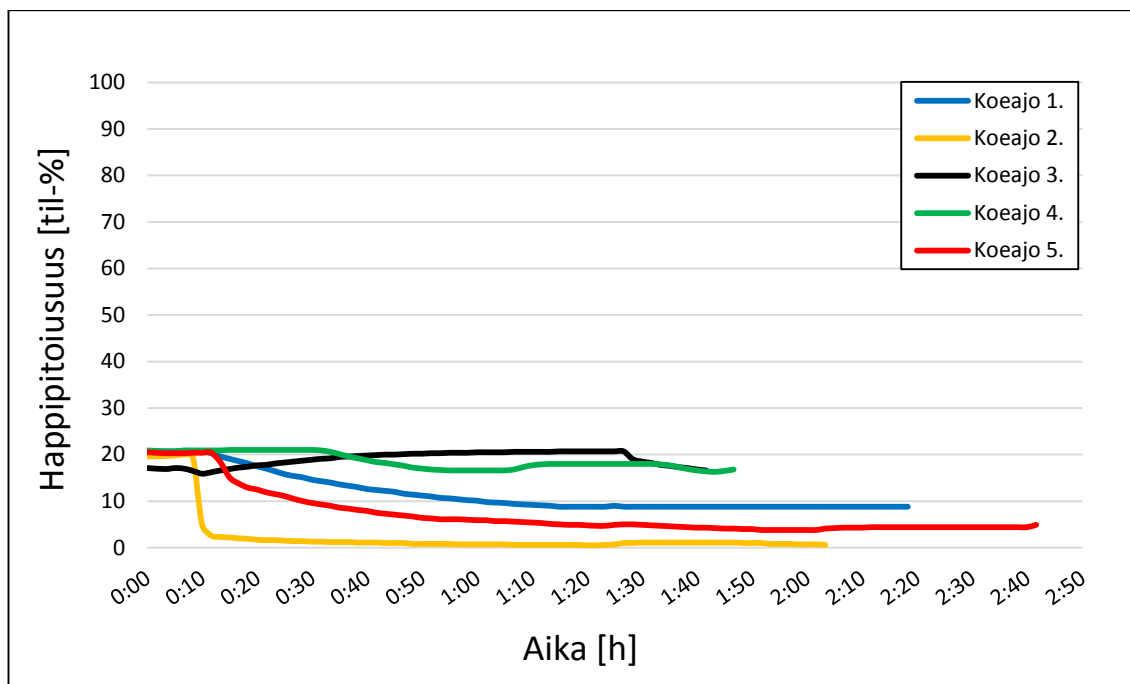
ja 4. Kuvasta 7.2. käy myös ilmi, että koeajon 2. liuenneen hiilidioksidin määrä on mittauksen perusteella todella suuri, verrattuna muihin koeajoihin. Koeajossa 2. on todennäköisesti tapahtunut karkea mittaus- tai mittarin kalibrointivirhe liukenemismäärä mittauksessa, joka on aiheuttanut virheellisen tuloksen.

Seuraavaksi käsitellään sekoitusreaktoriin syötetyn kaasuseoksen koostumusta hiilidioksidin ja hapen mittaustulosten perusteella. Kuvassa 7.3. on esitetty kaasutilan hiilidioksidipitoisuusmittauksen tulokset koeajoissa.



**Kuva 7.3.** Hiilidioksidipitoisuus sekoitusreaktorin kaasutilassa koeajojen aikana.

Kuvasta 7.3. käy ilmi hiilidioksidipitoisuuden vaihtelut sekoitusreaktorin kaasutilassa koeajojen aikana. Koeajon 1. tulos ei vastaa todellista kaasutilan hiilidioksidipitoisuutta. Syötettyjen kaasumäärien perusteella hiilidioksidipitoisuuden olisi pitänyt saavuttaa n. 80 til- % osuus. Muissa koeajoissa mittaustulokset noudattavat hyvin kaasumäärien syötön mukaan laskettuja pitoisuuksia.



**Kuva 7.4.** Happipitoisuus sekoitusreaktorin kaasutilassa koeajojen aikana.

Kuvassa 7.4. on esitetty kaasutilan happipitoisuusmittauksen tulokset koeajoissa. Kuvasta käy ilmi happipitoisuuksien vaihtelut sekoitusreaktorin kaasutilassa koeajojen aikana. Koeajon 1. tulos ei vastaa todellista kaasutilan happipitoisuutta. Syötettyjen kaasumäärien perusteella happipitoisuuden olisi pitänyt saavuttaa n. 5 til- % osuus. Muiden koeajojen osalta, saadut tulokset noudattavat kaasumäärien syötön mukaan laskettuja pitoisuuksia.

## 7.1 Veteen liunneen hiilidioksidin määrä

Tässä kappaleessa käsitellään tarkemmin veteen liunneen hiilidioksidin määrän mittausten tulokset. Koeajojen aikana mitattiin suoraan hiilidioksidin määrää vedessä, mutta liunneen hiilidioksidin määrää voidaan arvioida laskennallisesti myös sekoitusreaktorin paineen muutoksesta. Taulukkoon 7.1. on koottu eri menetelmin lasketut ja mitatut liunneen hiilidioksidin määrät.

**Taulukko 7.1.** Veteen liunneen hiilidioksidin määrät koeajoissa.

Menetelmä	Koeajo 1	Koeajo 2	Koeajo 3	Koeajo 4	Koeajo 5
Mitattu veden hiilidioksidipitoisuus [g/l]	3,4	9,3	1,1	1,1	1,5
Paineen muutoksesta laskennallisesti määritetty veden hiilidioksidipitoisuus [g/l]	3,7	3,4	1,1	1,2	1,7

Veteen liuenneen hiilidioksidipitoisuudet on saatu käyttämällä kaavaa (7) ja taulukkojen 6.1. – 6.5. lähtötietoja. Taulukosta 7.1. käy ilmi, että paineen muutoksesta lasketut liukenemispitoisuudet ovat mitattuja veden hiilidioksidipitoisuusarvoja korkeammat kaikissa koeajoissa, lukuun ottamatta koeajoa 2. Kyseisessä koeajossa hyvin korkean veden hiilidioksidipitoisuuden aiheutti todennäköisesti karkea mittaus- tai mittarin kalibrointivirhe.

Paineen muutoksen avulla lasketun ja vedestä mittaamalla saadun veden hiilidioksidipitoisuuden erot selittyvät veden sekoittumisen epätasaisuudella ja hapen liukenemisella veteen. Vedestä mitattu hiilidioksidin pitoisuus edustaa erittäin pientä osaa koko vesitilavuudesta ja hiilidioksidin jakautuminen koko vesitilavuuteen ei ole täysin tasaista pintasekoituksesta huolimatta. Tällöin mitattava vesinäyte ei edusta parhaalla mahdollisella tavalla todellista vesitilavuuden hiilidioksidin pitoisuutta. Toinen syy liukenemisarvojen eroon, on hapen absorboituminen veteen. Kun happi absorboituu kaasusta veteen, laskee hapen osapaine kaasussa, joka laskee myös reaktorin kokonaispainetta. Hapen alhaisen osapaineen, eli määrän vuoksi, hapen absorption merkitys kokonaispaineen muutoksessa on kuitenkin vähäinen.

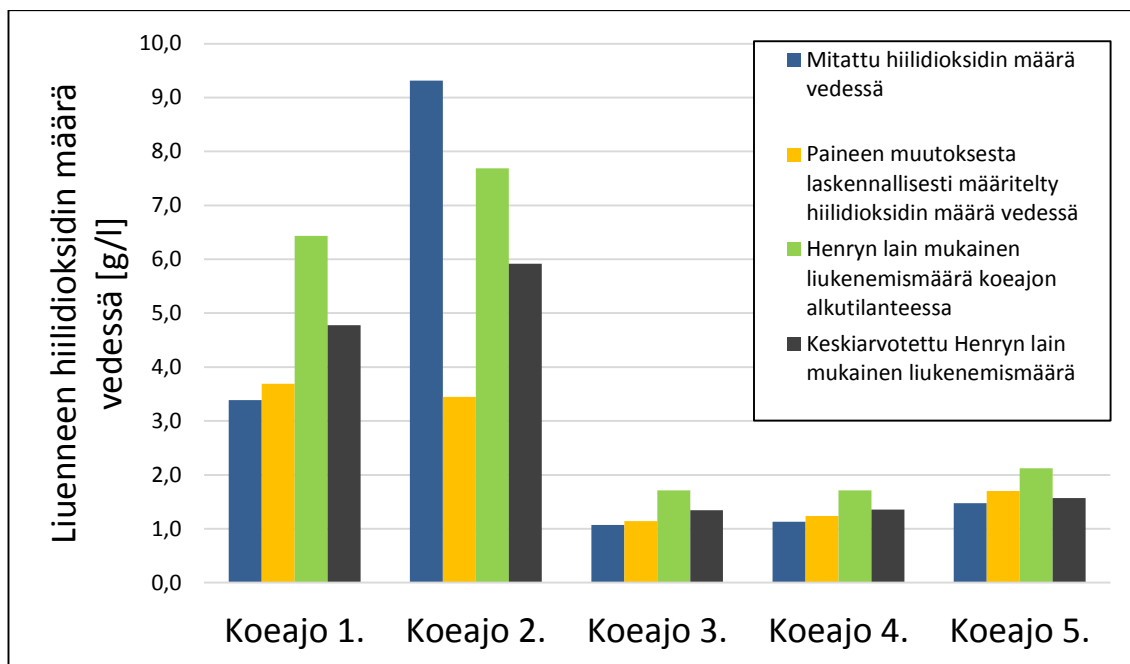
Taulukossa 7.2. on esitetty Henryn lain mukaiset hiilidioksidin liukenemisen maksimi-arvot. Henryn lain arvot on laskettu käyttämällä yhtälöitä (1) ja (2) sekä taulukkojen 6.1. – 6.5. lähtöarvoja.

**Taulukko 7.2.** Henryn lain mukaiset hiilidioksidin liukenemismäärät koeajoissa.

	Koeajo 1	Koeajo 2	Koeajo 3	Koeajo 4	Koeajo 5
<b>Henryn lain mukainen liukenemismäärä koeajon lähtöarvojen perusteella [g/l]</b>	6,4	7,7	1,7	1,7	2,1
<b>Henryn lain mukainen liukenemismäärä koeajon loppuarvojen perusteella [g/l]</b>	3,1	4,1	1,0	1,0	1,0
<b>Keskiarvotettu Henryn lain mukainen liukenemismäärä [g/l]</b>	4,8	5,9	1,3	1,4	1,6

Henryn laki määrittelee hiilidioksidin liukenemisen maksimi-arvon olettamalla kaasun hiilidioksidin osapaineen vakioksi. Koeajoissa hiilidioksidin osapaine kuitenkin laskee pintasekoituksen käynnistyksen jälkeen, joka vähentää huomattavasti hiilidioksidin liukenemista veteen ja aiheuttaa virheen Henryn lain mukaiseen liukenemismäärään. Tämän vuoksi taulukossa 7.2. on esitetty myös Henryn lain mukaiset liukenemisarvot koeajon loppuvaiheessa vallitsevalle tilanteelle, sekä laskettu näiden arvojen välinen keskiarvo.

Kuvassa 7.5. on esitetty liuenneen hiilidioksidin määrän vertailua Henryn lain ja mittaus-tulosten välillä.



**Kuva 7.5.** Liuenneen hiilidioksidin vertailu teoreettisten ja mitatun määrän välillä.

Kuvasta 7.5. nähdään, että lukuun ottamatta koeajon 2. virheellistä mittaustulosta, Henryn lain mukaisia liukenemismääriä ei koeajoissa saavuteta. Kuvajassa on esitetty myös keskiarvotettu Henryn lain mukainen liukenemismäärä, joka toimii viitteellisenä arviona panostamisen sekoitusreaktorin todelliselle hiilidioksidin liukenemisen maksimiarvolle.

Koeajoissa 1. ja 2. saavutetut liukoisuudet ovat selvästi teoreettista liukoisuutta alhaisempia. Näissä koeajoissa mitattujen arvojen ja Henryn lain mukaisten liukoisuuksien ero on 20 – 50 %. Koeajoissa 3., 4. ja 5. erot ovat huomattavasti pienempiä. Näiden koeajojen mitatut hiilidioksidin liukoisuudet eroavat teoreettisista rajoista n. 5 – 30 %. Syynä on jälkimmäisissä koeajoissa tapahtuva vähäisempi hiilidioksidin osapaineen lasku, joka vähentää Henryn lain laskennassa tapahtuvaa, vakio osapaineesta aiheutuvaa virhettä.

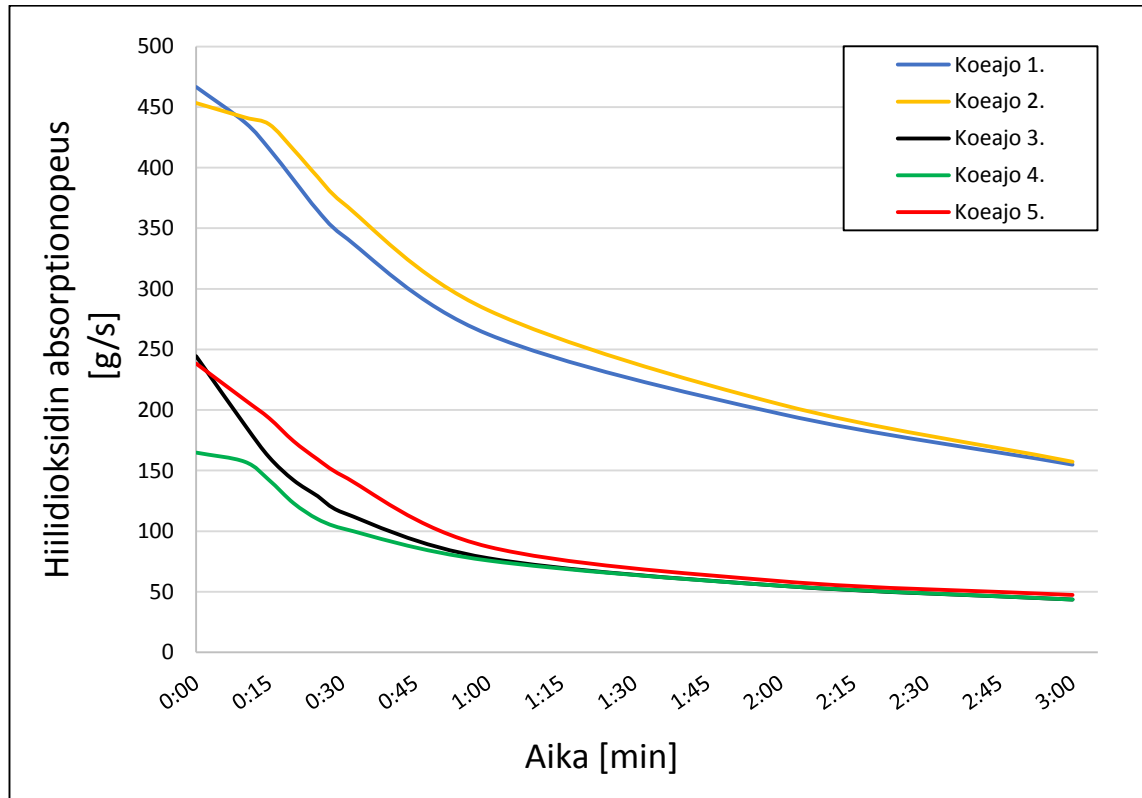
## 7.2 Absorptionopeus

Kokeellisen osion tärkein tehtävä oli tutkia hiilidioksidin absorptionopeutta veteen pintasekoituksen avustuksella. Tässä kappaleessa käsitellään koeajoissa saavutettuja absorptionopeuksien tuloksia. Lisäksi tehdään vertailua pintasekoituksen avulla saavutettujen absorptionopeuksien ja ilman pintasekoitusta tapahtuvien absorptionopeuksien välillä. Ilman sekoitusta tapahtuvalla absorptiolla tarkoitetaan prosessin vaihetta, joka seuraa välittömästi reaktorin paineistusvaiheen jälkeen, jolloin paine on reaktorissa suurimmillaan.

Panostamisessa hiilidioksidin vesiabsorptioprosessissa absorptionopeus muuttuu jatkuvasti, koska hiilidioksidin osapaine kaasussa vähenee ja hiilidioksidipitoisuus vedessä

kasvaa. Tämän vuoksi tuloksissa on käsitelty hiilidioksidin absorptioopeutta välittömästi pintasekoituksen käynnistyksen jälkeen. Tämä on absorptioopeus, jolla jatkuva-toiminen pintasekoituksella varustettu hiilidioksidin erotus- ja talteenotto prosessi tulisi toimimaan.

Absorptioopeudet on saatu tulkitsemalla painemittauksen tuloksia laskennallisesti. Laskennassa on käytetty kaavoja (7) ja (8) ja taulukkojen 6.1. – 6.5. lähtötietoja. Kuvassa 7.5. on esitetty koeajojen hiilidioksidin absorptioopeudet kaasusta veteen pintasekoituksen avustamana.

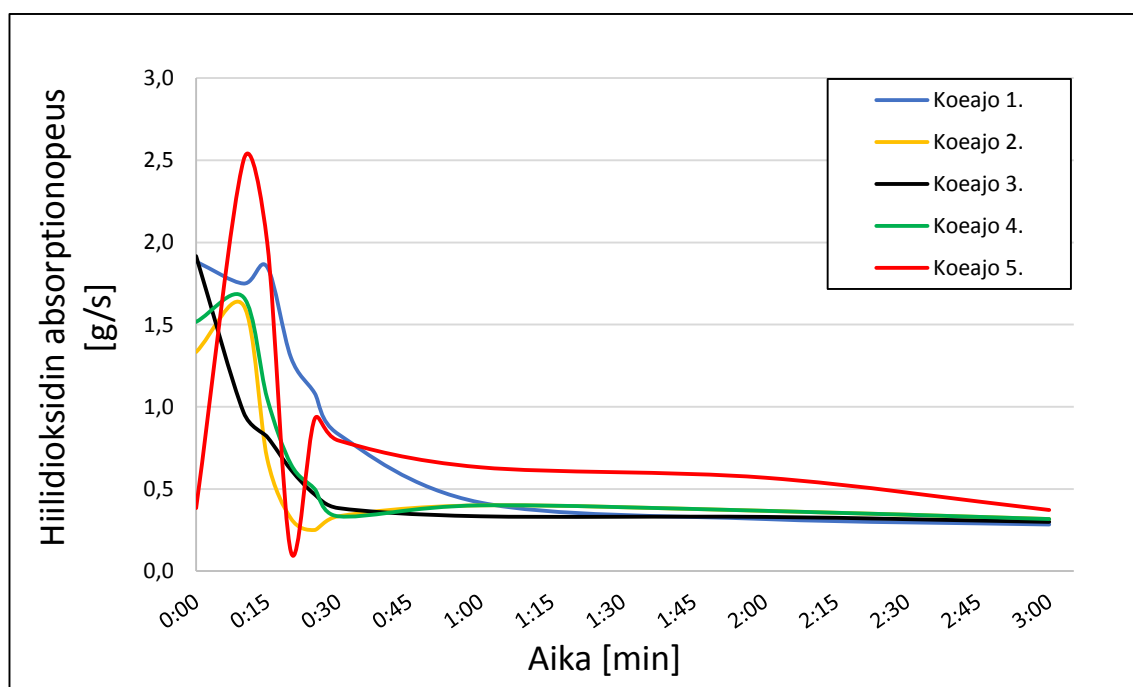


**Kuva 7.6.** Hiilidioksidin absorptioopeus kaasusta veteen pintasekoituksen avustamana.

Kuvasta 7.6. nähdään, että kaikissa koeajoissa  $v_{abs,ps}$  (pintasekoituksella avustettu absorptioopeus) on suurinta juuri sekoituksen käynnistyksen jälkeen, mutta vähenee voimakkaasti ajan kuluessa. Koeajoissa 1. ja 2. käytettiin korkeaa kaasun hiilidioksidin pitoisuutta, joka näkyy kuvaajassa selvästi suurempana absorptioopeutena. Koeajojen absorptioopeuksien arvoissa havaitaan muutoksia ensimmäisen minuutin aikana sekoituksen käynnistyksestä. Noin minuutti pintasekoituksen käynnistyksen jälkeen, absorptioopeuksien muutokset kuitenkin vakiintuvat ja absorptioopeudet laskevat hyvin tasaisesti kaikissa koeajoissa. Tarkasteltavaksi ajanjaksoksi on valittu 0:00 – 3:00 min, koska tässä ajassa suurimmat muutokset absorptioopeuksissa ovat tapahtuneet. Lisäksi, tämä on pisin mahdollinen ajanjakso, jossa kolmannen koeajon  $v_{abs,es}$  (absorptioopeus ilman sekoitusta) arvoa voidaan tarkastella.

Kuvasta 7.6. on nähtävissä, että ensimmäisen minuutin aikana, hiilidioksidin absorptio on ollut hieman nopeampaa koeajossa 5., kuin koeajoissa 3. ja 4. Hiilidioksidin osapaine reaktorin kaasutilassa oli kyseisten koeajojen alussa lähes yhtä suuri. Koeajon 5. suurempi absorptio nopeus selittyy osittain sillä, että sekoitusreaktorin vesi vaihdettiin ennen koeajoa 5. Vaihdettu vesi oli huomattavasti viileämpää, kuin aiemmissa koeajoissa, joka parantaa veden liuotuskapasiteettia hiilidioksidin suhteen. Vaihdetussa vedessä ei myöskään ollut yhtään hiilidioksidia liuenneena ennen viimeistä koeajoa, joten hiilidioksidin pitoisuusgradientti veden ja kaasun välillä oli suuri.

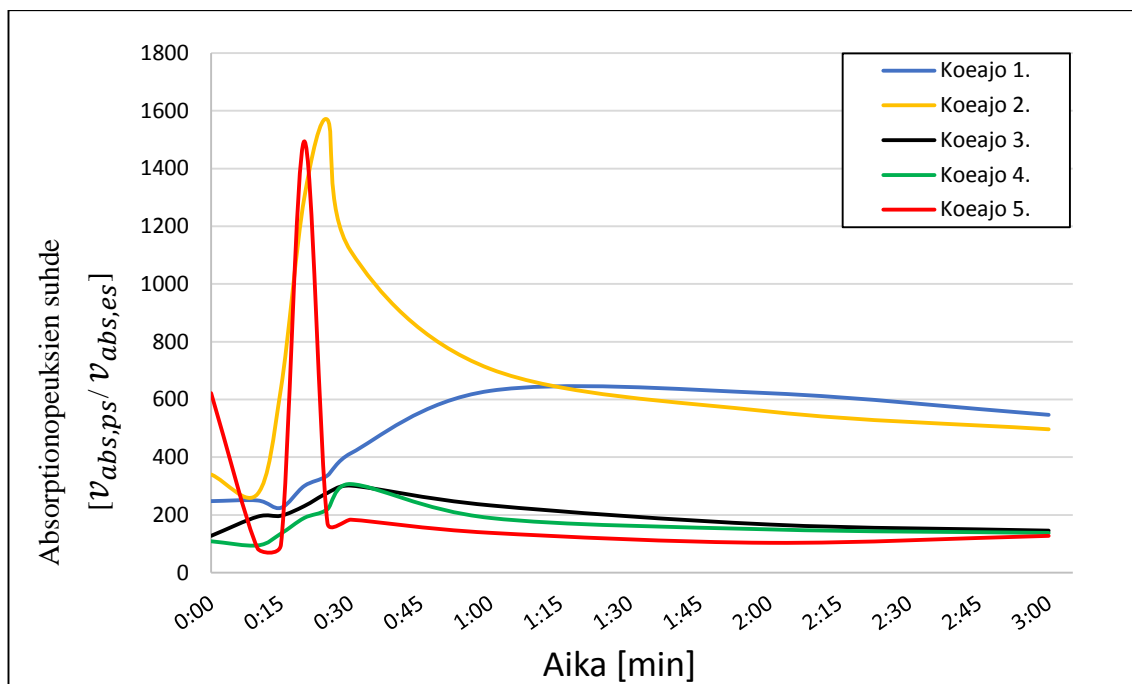
Kuvassa 7.7. on esitetty koeajojen hiilidioksidin absorptio nopeudet kaasusta veteen ilman sekoitusta.



**Kuva 7.7.** Hiilidioksidin absorptio nopeus kaasusta veteen ilman sekoitusta.

Kuvasta 7.7. käy ilmi hiilidioksidin absorptio nopeus kaasusta veteen, juuri sekoitusreaktorin paineistusvaiheen jälkeen. Hiilidioksidi absorboituu osittain kaasusta veteen jo ennen paineistusvaiheen lopettamista. Nopeinta, tämä ilman sekoitusta tapahtuva absorptio, on kuitenkin hiilidioksidin osapaineen ollessa suurin, joka on juuri sekoitusreaktorin paineistusvaiheen jälkeen.

Kuvasta 7.7. on nähtävissä, että koeajossa 5. ilman sekoitusta tapahtuva hiilidioksidin absorptio on ollut nopeampaa suhteessa muihin koeajoihin. Suurempi absorptio nopeus selittyy osittain samoilla tekijöillä, jotka vaikuttivat myös absorptio nopeuteen pintasekoitusta hyödynnettäessä, eli veden alhaisempi lämpötila ja suurempi hiilidioksidin pitoisuusgradientti veden ja kaasun välillä.



**Kuva 7.8.** Absorptionopeuksien  $v_{abs,ps} / v_{abs,es}$  suhde koeajoissa.

Kuvassa 7.8. on esitetty pintasekoittimen avulla saavutetun absorptionopeuden suhde ilman sekoitusta tapahtuneeseen absorptionopeuteen. Absorptionopeuksien suhteelliset muutokset ovat osassa koeajoista hyvin voimakasta absorptionopeuden seurannan aloittamisen jälkeen. Nopeuksien suhteet kuitenkin tasaantuvat ajassa noin 1:15 min, jonka jälkeen suhteet pysyvät melko vakioina.

Koeajoissa 2. ja 5. saavutetaan hetkellisesti suurimmat vertailussa olevien absorptionopeuksien erot. Pintasekoituksella päästään koeajossa 2. n. 1550 ja koeajossa 5. n. 1500 kertaiseen absorptionopeuteen verrattuna ilman sekoitusta tapahtuvaan absorptionopeuteen. Tarkasteluaikavälin keskiarvoja tarkastelemalla, koeajoissa 1. ja 2. päästään suurimpiin absorptionopeuksien suhteisiin. Tämä selittyy kyseisissä koeajoissa käytetyn kaasun suuren hiilidioksidin osapaineen avulla. Taulukkoon 7.2. on koottu koeajojen keskiarvotettut absorptionopeuksien arvot tarkasteluaikavälillä.

**Taulukko 7.3.** Keskiarvotettujen absorptionopeustulosten vertailu eri koeajoissa. Tarkasteluaikaväli on 0:00 – 3:00 min, luettuna mittauksen aloittamisesta.

Ominaisuus	Koeajo 1.	Koeajo 2.	Koeajo 3.	Koeajo 4.	Koeajo 5.
$v_{abs,ps}$ <b>Absorptionopeus pintasekoituksen avulla [g/s]</b>	337	350	128	108	146
$v_{abs,es}$ <b>Absorptionopeus ilman sekoitusta [g/s]</b>	1,1	0,6	0,7	0,8	0,9
$v_{abs,ps} / v_{abs,es}$	357	669	198	157	247

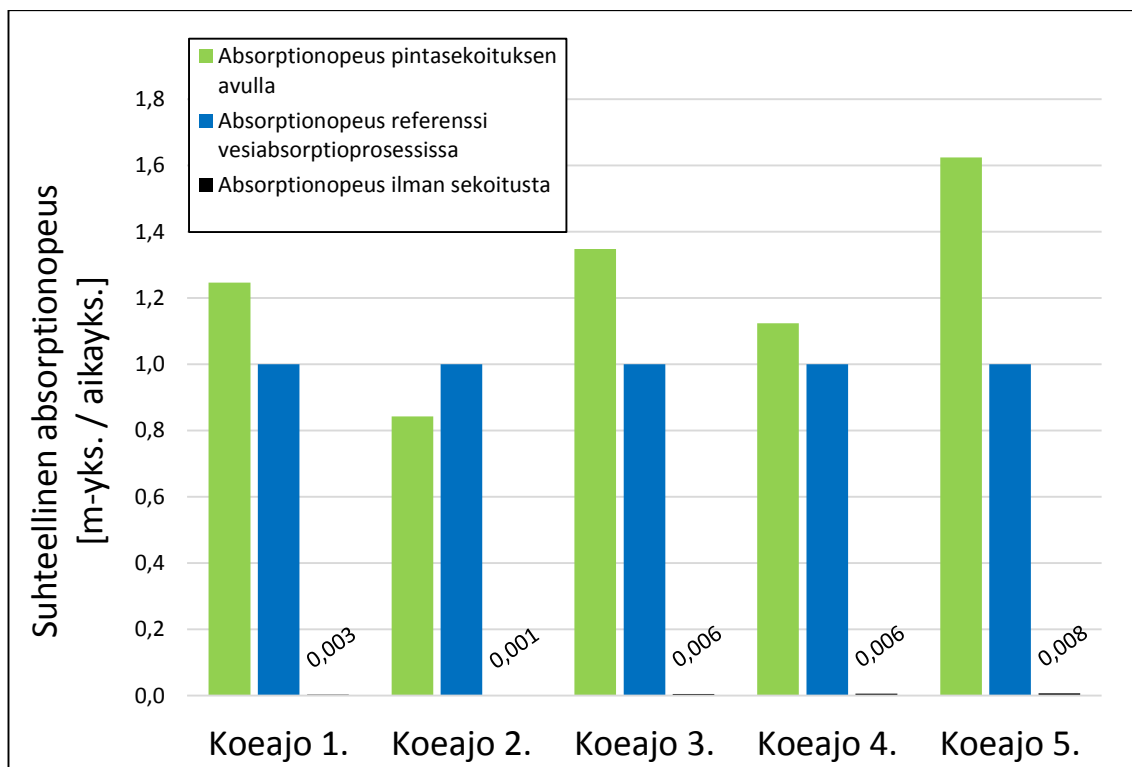
Taulukon 7.2. arvot ovat keskiarvoja tarkasteluvälillä 0:00 – 3:00 min mittauksen aloittamisesta. Taulukon suhteesta  $v_{abs,ps} / v_{abs,es}$  havaitaan, että kaikissa koeajoissa pintasekoituksella avustettu absorptiionopeus on vähintään 100- kertainen verrattuna ilman sekoitusta tapahtuvaan absorptiionopeuteen. Suurin keskimääräinen absorptioiden nopeusero on saavutettu koeajossa 2., jossa pintasekoituksella avustettu absorptio on ollut yli 650- kertainen verrattuna ilman sekoitusta tapahtuvaan absorptioon.

Tutkimuksen taustalla olevan hiilidioksidin talteenottoprosessin kannalta mielenkiintoisimmat koeajot ovat kuitenkin koeajot 3., 4. ja 5., joissa sekoitusreaktoriin syötetyn kaasun hiilidioksidin osapaine on ollut lähempänä reaalimaailman puhdistettavia prosessikaasujen hiilidioksidin osapaineita. Näissä kolmessa koeajossa pintasekoituksella on saatu keskimäärin n. 150 – 250- kertainen absorptiionopeus verrattuna ilman sekoitusta tapahtuvaan absorptiionopeuteen.

### **7.3 Absorptiionopeuksien vertailu referenssiprosessiin ja yhteenveto**

Tässä kappaleessa kootaan yhteen tutkimuksen tärkeimmän kohteen, eli koeajoissa saavutettujen absorptiionopeuksien tulokset. Kuvassa 7.9. on vertailtu pintasekoituksen avulla saavutettuja absorptiionopeuksia suhteessa referenssivesiabsorptioproessin absorptiionopeuteen. Referenssiprosessi on eräs hiilidioksidin talteenottojärjestelmä, jossa hiilidioksidin absorptio suoritetaan vastavirtakolonneilla. Referenssiprosessin nopeudeksi on asetettu arvo 1, johon pintasekoituksella saavutettua nopeutta on vertailtu. Referenssiprosessin tiedot, kuten absorptiionopeus ovat peräisin lähteestä [61]. Kuvassa on myös esitetty ilman sekoitusta tapahtuvan absorptiionopeuden vertailu, minkä arvo on ilmoitettu havainnollistamisen parantamiseksi.





**Kuva 7.9.** Tutkimuksessa saatujen absorptiionopeuksien vertailua referenssivesiabsorptioprosessin absorptiionopeuteen.

Kuvassa 7.9. esitetyn referenssiprosessin absorptiionopeus on saavutettu tietyillä hiilidioksidin osapaineilla, vesimäärillä, veden hiilidioksidipitoisuudella ja prosessilämpötiloilla, jotka eivät vastaa koeajoissa vallinneita olosuhteita. Tämän vuoksi koeajoissa saavutetut absorptiionopeuden arvot on skaalattu lämpötila- ja hiilidioksidin osapainekertoimien avulla vastaamaan referenssiprosessin olosuhteita.

Kuvasta 7.9. nähdään hyvin, että pintasekoituksen avulla saavutetut nopeudet ovat referenssiprosessin absorptiionopeutta suurempia kaikissa koeajoissa, lukuun ottamatta koeajoa 2. Koeajossa 2. käytetty korkea hiilidioksidin osapaine alentaa sen skaalattua absorptiionopeutta verrattuna muihin koeajoihin ja referenssiprosessin absorptiionopeuteen. Suurin skaalattu absorptiionopeus saavutettiin koeajossa 5., jossa pintasekoituksen absorptiionopeus oli n. 1,6- kertainen, eli 60 % suurempi, kuin referenssiprosessissa. Keskimäärin pintasekoituksella saavutetut hiilidioksidin absorptioarvot olivat n. 20 – 30 % suurempia, kuin referenssiprosessissa. Tämä tarkoittaa, että pintasekoittimella kuluu keskimäärin 10 – 20 % vähemmän aikaa saman hiilidioksidimäärän absorboimiseen, kuin referenssiprosessilla. Ilman sekoitusta saavutetut skaalatut absorptiionopeudet ovat hyvin alhaisia. Ilman sekoitusta saavutettujen absorptiionopeuksien arvot olivat n. 0,001 – 0,008- kertaisia verrattuna referenssiprosessin absorptiionopeuteen.

## 7.4 Virhetarkastelu

Kokeellisen osion tuottamien mittaustulosten tarkkuutta tutkittiin laskemalla mittaustulosta seuraavat virheanalysoinnin tunnusluvut:

- Keskihajonta
- Keskiarvo
- Mediaani
- Minimi- ja maksimi-arvot
- 95 % luetettavuusväli

Mittausten epävarmuutta arvioitiin käyttämällä *Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement* – opasta, jossa käsitellään mittauksen epävarmuutta aiheuttavia tekijöitä [62]. Kyseinen opas jakaa mittauksen epävarmuuden kahteen kategoriaan: tyyppiin A ja tyyppiin B. A-tyypin mittausepävarmuudet käsittävät tilastollisia epävarmuuden arviointimenetelmiä. B-tyypin epävarmuuden arvioinnissa käytetään yleisesti tunnettua tietoa mittausepävarmuudesta. Tällä tarkoitetaan esimerkiksi aikaisempia mittaustuloksia mitattavasta kohteesta, kirjallisuustietoja tai mittalaitteen valmistajan ilmoittamaa tietoa mittauksen epävarmuudesta. Koska kokeellisen osion mittauksissa käytettyjen mittalaitteiden mittausepävarmuudet ovat käytettävissä, hyödynnetään tässä työssä virhetarkastelussa B-tyypin mittausepävarmuuden arviointia. [62]

On olemassa useita tilanteita, joissa mittauksen epävarmuus on symmetrisesti jakautunut. Tällöin voidaan käyttää yleistä mittauksen epävarmuuden laskentamenetelmää. Yleinen epävarmuus  $u_c$  saadaan laskettua yhtälöstä (8).

$$u_c = \frac{\Delta x_p}{\sqrt{3}} \quad (8)$$

Yleinen epävarmuuden yhtälö on voimassa vain symmetrisesti oikean tuloksen tai arvon ympärillä tapahtuville virheille. Tämä tarkoittaa, että epävarmuudesta syntyneellä virheellä on yhtä suuri todennäköisyys tapahtua oikean arvon ylä- tai alapuolella.

Yhdistetty epävarmuus saadaan summaamalla yksittäiset epävarmuudet kaavan (9) mukaisesti.

$$u_c = \sqrt{\sum_p u_p^2} \quad (9)$$

Laajennettu epävarmuus saadaan laskettua yhtälöstä (10).

$$U = k u_c \quad (10)$$

missä,  $U$  on laajennettu epävarmuus  
 $k$  on peittävyyskerroin (95 % luotettavuus välin laskentaan  $k = 2$ )  
 $u_c$  on yhdistetty epävarmuus

Laajennettu epävarmuus on yleinen tapa ilmoittaa mittauksen epävarmuus. Jotkut teolliset tai kaupalliset kohteet tai toimijat kuitenkin vaativat varsinaisten epävarmuusrajojen ilmoittamista. Tällöin mittauksen arvo ilmoitetaan usein muodossa  $y \pm U$ , jossa  $y$  mitattavan suureen todennäköisen arvo ja  $U$  on laajennettu epävarmuus [63].

Yksityiskohtaiset tulosten virhe- ja luotettavuusanalyysit on esitetty liitteessä B.

## 8. YHTEENVETO

Diplomityössä tutkittiin pintasekoituksen vaikutusta hiilidioksidin fysikaaliseen absorptioon perustuvassa erotusmenetelmässä. Tutkimukset suoritettiin pintasekoittimella varustetulla panostoimisella hiilidioksidin sekoitusreaktorilla, jossa hiilidioksidi liuotettiin kaasusta veteen pintasekoitusta käyttämällä. Tutkimuksen lähtökohtana oli selvittää pintasekoituksen vaikutuksia hiilidioksidin fysikaaliseen absorptiomäärään ja absorpti nopeuteen. Absorpti nopeuden oletettiin nopeutuvan pintasekoituksen avustamana vähintään 50-kertaiseksi verrattuna ilman sekoitusta tapahtuvaan hiilidioksidin absorptioon.

Yleisimmissä nykyajan absorptioon perustuvissa hiilidioksidin talteenottoprosesseissa hiilidioksidi absorboidaan liuottimeen korkeissa vastavirtakolonneissa. Kolonneissa ei käytetä erillistä sekoitinta, vaan kaasun ja liuottimen kontaktipinta-alaa pyritään kasvattamaan muilla keinoilla. Pintasekoituksen käyttö hiilidioksidin absorptioproessin nopeuttamiseksi ja tehostamiseksi on uusi lähestymistapa hiilidioksidin talteenotto prosessien kehityksessä. Pintasekoituksessa nestemäisen liuottimen pinta rikotaan pieniksi pisaroiksi, mikä kasvattaa hiilidioksidin ja liuottimen välistä kontaktipinta-alaa. Liuottimen pisa roitus myös minimoi liuottimen ja kaasun rajakerrokseen syntyvän kyllästymisen ja tyhjentymisen vaikutusta absorpti nopeuteen. Pintasekoituksen toimintaperiaatteen ansiosta sekoitusreaktorin liuotin massan sekoitus ei kuitenkaan vaadi huomattavan suurta energiamäärää. Tällöin pintasekoituksesta aiheutuvat lisäkustannukset eivät kasvata merkittävästi absorptioproessin kustannuksia.

Tutkimuksen tulokset osoittavat, että pintasekoitin nopeuttaa hiilidioksidin absorboitumista veteen merkittävästi. Tutkimuksen aikana suoritettiin yhteensä viisi koeajoa, jotka erosivat toisistaan käytetyn kaasuseoksen hiilidioksidin pitoisuuden, täyttöpaineen ja lämpötilan osalta. Kaikissa näissä koeajoissa pintasekoituksen avulla saavutettu hiilidioksidin absorpti nopeus oli yli 100- kertainen verrattuna ilman sekoitusta tapahtuvaan absorpti nopeuteen. Kolmessa jälkimmäisessä koeajossa jäljiteltiin prosessiolosuhteita, jotka vastaavat hiilidioksidin talteenottoa prosessiteollisuuden savukaasusta. Näissä koeajoissa pintasekoittimella varustetun hiilidioksidin absorpti nopeus oli n. 150 – 250- kertainen verrattuna ilman sekoitusta tapahtuneeseen absorpti nopeuteen.

Pintasekoituksella saavutettuja hiilidioksidin absorpti nopeuksia verrattiin myös yleistä hiilidioksidin talteenottotekniikkaa hyödyntävään referenssivesiabsorptioproessiin. Pintasekoituksella saavutettavat hiilidioksidin absorpti nopeudet olivat keskimäärin 20 – 30 % suurempia, kuin referenssiprosessissa. Tämä tarkoittaa, että pintasekoittimella varustetulla absorptiolla kuluu keskimäärin n. 10 – 20 % vähemmän aikaa saman hiilidioksidimäärän absorboimiseen, kuin referenssiabsorptioproessilla.

Koeajoissa tutkittiin absorptiionopeuden lisäksi pintasekoituksen vaikutusta liukenevan hiilidioksidin määrään vedessä. Koeajoissa mitatut veteen liunneen hiilidioksidin määrät olivat 5 – 50 % alhaisempia, verrattuna teoreettisiin maksimiliukenemisen arvoihin. Suuret erot ja vaihtelut liukenemismäärissä olivat odotettavissa, sillä hiilidioksidin liukene-  
misen teoreettisen maksimiarvon määrittäminen on haastavaa panostoiselle sekoitus-  
reaktorille muuttuvien prosessiolosuhteiden vuoksi.

Tutkimuksen tuloksien perusteella pintasekoituksella on tehostava vaikutus hiilidioksidin absorptiionopeuteen panostoisessa vesiabsorptioprosessissa. Hiilidioksidin talteenotto-  
prosessit käsittelevät kuitenkin verrattain suuria kaasumääriä, jolloin panostaminen ab-  
sorptioprosessi ei ole kustannusteknisesti järkevä ratkaisu talteenotolle. Pintasekoituksen  
tehokkuutta ja vaikutuksia on tutkittava seuraavaksi jatkuvatoimisessa hiilidioksidin tal-  
teenottoprosessissa. Jatkuvatoimisen prosessin yhteydessä on tutkittava pintasekoituksen  
käytöstä aiheutuvia kustannuksia ja verrattava niitä saavutettuun absorptiionopeuden  
muutokseen.

Pintasekoituksen potentiaaliset hyödyt ovat jatkotutkimuksien arvoisia. Pintasekoituk-  
sella voisi arvioida olevan lukuisia käyttökohteita pienissä ja keskisuurissa hiilidioksidin  
talteenottoprosesseissa, joihin nykyiset korkeakustanteiset talteenottojärjestelmät eivät  
sovellu.

## LÄHTEET

- [1] Ilmasto-opas - Ilmastomuutos ilmiönä, [WWW], (saatavissa <http://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/ilmio/-/artikkeli/962d9aa2-e7e3-4df5-89a2-9f1f653e0d4e/ilmastonmuutos-ilmiona.html> , viitattu 20.02.2015).
- [2] IEA, International Energy Agency, (2014), CO2 EMISSIONS FROM FUEL COMBUSTION Highlights (2014 Edition), Paris, IEA Publications.
- [3] Teir S., Tsupari E., Koljonen T., Pikkarainen T., Kujanpää L., Arasto A., Tourunen A., Kärki J., Nieminen M. ja Aatos S. (2009) Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS). Helsinki, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Tiedotteita 2503, 61 s. ISBN 978-951-38-7324-0.
- [4] Työterveyslaitos - Hiilidioksidi, [WWW], (saatavissa <http://www.ttl.fi/ova/hiilidioksidi.html>, viitattu 20.4.2015).
- [5] UF University of Florida - Carbon Dioxide, [WWW], (saatavissa <http://community.education.ufl.edu/community/photos/thumbnaill/29243/large>, viitattu 19.3.2015).
- [6] Helsinki - Hiilidioksidi, [WWW], (saatavissa <http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/kaasut/hiilidioksidi.html>, viitattu 18.3.2015).
- [7] Vtaide - Carbon Cycle, [WWW], (saatavissa <http://www.vtaide.com/png/carbonCycle.htm>, vittattu 1.3.2015).
- [8] CO2CRC - Global Carbon Cycle, [WWW], (saatavissa <http://www.co2crc.com.au/images/ccspics/globalcarboncycle.jpg>, viitattu 11.3.2015).
- [9] Earth System Research Laboratory - Recent Monthly Average Mauna Loa CO2, [WWW], (saatavissa <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/>, viitattu 28.2.2015).
- [10] Earth System Research Laboratory - Atmospheric CO2 at Mauna Loa Observatory, [WWW], (saatavissa

[http://www.esrl.noaa.gov/gmd/webdata/ccgg/trends/co2\\_data\\_mlo.png](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/webdata/ccgg/trends/co2_data_mlo.png),  
viitattu 4.2.2015).

- [11] IEA - Global carbon-dioxide emissions increase by 1.0 Gt in 2011 to record high, [WWW], (saatavissa <http://www.iea.org/newsroomandevents/news/2012/may/name,27216,en.html>, viitattu 1.3.2015).
- [12] Live Science - What Is the Greenhouse Effect?, [WWW], (saatavissa <http://www.livescience.com/37743-greenhouse-effect.html>, viitattu 5.3.2015).
- [13] CO2CRC - Greenhouse effect, [WWW], (saatavissa [http://www.co2crc.com.au/images/ccspics/greenhouseeffect\\_0.jpg](http://www.co2crc.com.au/images/ccspics/greenhouseeffect_0.jpg), viitattu 6.3.2015).
- [14] Nasa Global Climate Change - Global Temperature, [WWW], (saatavissa <http://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/>, viitattu 2.2.2015).
- [15] Nasa Earth Observatory - Annual temperature - anomalies, [WWW], (saatavissa [http://earthobservatory.nasa.gov/Features/WorldOfChange/images/decadaltemp/annual\\_temperature\\_anomalies\\_2014.png](http://earthobservatory.nasa.gov/Features/WorldOfChange/images/decadaltemp/annual_temperature_anomalies_2014.png), viitattu 1.4.2015).
- [16] Teir S., Pikkarainen T., Kujanpää L., Tsupari E., Kärki J., Arasto A. ja Aatos S. (2011b). Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi (CCS). Helsinki, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Teknologia katsaus 161. 86 s. ISBN 978-951-38-7503-9.
- [17] Siemens - Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi [WWW], (Saataavissa [http://www.siemens.fi/fi/media/messut\\_ja\\_tapahtumat/energia\\_10\\_messut/hiilidioksidin\\_talteenotto\\_ja\\_varastointi.htm](http://www.siemens.fi/fi/media/messut_ja_tapahtumat/energia_10_messut/hiilidioksidin_talteenotto_ja_varastointi.htm), viitattu 8.3.2015).
- [18] Tokyo Gas - CLC, [WWW], (saatavilla [http://www.tokyo-gas.co.jp/techno/english/\\_files/menu5/6-12\\_1.png](http://www.tokyo-gas.co.jp/techno/english/_files/menu5/6-12_1.png), viitattu 20.4.2015).
- [19] Rackley S.A., (2009) Carbon capture and storage. Elsevier, s. 1- 392. ISBN 978-00809-513-86.
- [20] Teir S., Arasto A., Tsupari E., Koljonen T., Kärki J., Kujanpää L., Lehtilä A., Nieminen M. ja Aatos S. (2011a). Hiilidioksidin talteenoton ja varastoinnin (CCS:n) soveltaminen Suomen olosuhteissa. Helsinki, Valtion teknillinen tutkimuskeskus,, Tiedotteita 2576. 76 s. ISBN 978-951-38-7697-5.

- [21] Eurooppatiedotus - EU:n ilmasto- ja energiapaketti, [WWW], (saatavissa <http://www.eurooppatiedotus.fi/public/default.aspx?contentid=132603&contentlan=1&culture=fi-FI#.VVEt2vntlBc>, viitattu 12.2.2015).
- [22] Energy GOV - Enhanced Oil Recovery (EOR), [WWW], (saatavissa <http://energy.gov/fe/science-innovation/oil-gas-research/enhanced-oil-recovery>, viitattu 1.2.2015).
- [23] BCC Research - Carbon Dioxide Utilization and Recovery, [WWW], (saatavissa <http://www.bccresearch.com/market-research/energy-and-resources/EGY037A.html>, viitattu 5.3.2015).
- [24] Energy Collective - Carbon Dioxide Can Be A Resource Rather Than A Waste Product, [WWW], (saatavissa <http://theenergycollective.com/ed-dodge/341971/carbon-dioxide-resource-not-waste-product>, viitattu 18.3.2015).
- [25] Ilmasto-opas - Hiilidioksidin talteenotto ja varastointi, [WWW], (saatavissa <https://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/hillinta/-/artikkeli/fd626ba3-8099-40e4-af75-94124d1f5c7f/hiilidioksidin-talteenotto-ja-varastointi.html>, viitattu 10.2.2015).
- [26] ScienceNordic - Researchers develop best method yet for turning CO2 into fuel, [WWW], (saatavissa <http://sciencenordic.com/researchers-develop-best-method-yet-turning-co2-fuel>, viitattu 15.2.2015).
- [27] IPCC Climate Change 2014 Mitigation of Climate Change Working Group III Contribution to AR5 (2014), Edited by Edenhofer O., Pichs-Madruga R., Sokona Y., Minx J., Farahani E., Kadner S., Seyboth K., Cambridge University Press.
- [28] IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, (2005). Edited by Bert Metz, Ogunlade Davidson, Heleen de Coninck, Manuela Loos & Leo Meyer. Cambridge University Press. 443 p.
- [29] IEA, Reducing Greenhouse Gas Emissions - The Potential of Coal, (2005), IEA Publications, Paris.
- [30] Teir S., Suomalainen M., Onarheim K., (2014), Pre-evaluation of a new process for capture of CO2 using water, Research report VTT-R-04035-14.



- [31] Bauer, F., Hulteberg, C., Persson, T., Tamm, D. (2013). Biogas upgrading – Review of commercial technologies. Svenskt Gastekniskt Center Ab (SGC) SGC Rapport 2013:270.
- [32] Olajire Abass A. (2010). CO<sub>2</sub> capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review. Lund H. (toim.), Energy, 35, (6), Elsevier, s. 2610.
- [33] SASKPOWER CCS - Boundary dam carbon capture project, [WWW], (saatavissa <http://www.saskpowerccs.com/ccs-projects/boundary-dam-carbon-capture-project/>, viitattu 30.3.2015).
- [34] IEA World Energy Outlook 2008, (2008), IEA Publications, Paris, ISBN 978-92-64-04560-6.
- [35] Kohl, Arthur & Nielsen, Richard ,(1997). Gas Purification. Fifth edition. Houston, Texas, USA: Gulf Publishing Company, 426-1188.
- [36] Zhao X., Smith K.H., Simioni M.A., Tao W., Kentish S.A., Fei W. ja Stevens G.W., (2011). Comparison of several packings for CO<sub>2</sub> chemical absorption in a packed column. International Journal of Greenhouse Gas Control, 5, s. 1163.
- [37] CO<sub>2</sub>CRC - Absorption, [WWW], (saatavissa [http://www.co2crc.com.au/aboutccs/cap\\_absorption.html](http://www.co2crc.com.au/aboutccs/cap_absorption.html), viitattu 25.3.2015).
- [38] CO<sub>2</sub>CRC - Adsorption, [WWW], (saatavissa [http://www.co2crc.com.au/aboutccs/cap\\_adsorption.html](http://www.co2crc.com.au/aboutccs/cap_adsorption.html), viitattu 15.3.2015).
- [39] Herzog H., Meldon J. ja Hatton A. (2009) Advanced post-Combustion CO<sub>2</sub> capture. Clean Air Task Force. Doris Duke Foundation. 39 s..
- [40] Lin S., Tung K., Chen W. ja Chang H., (2009). Absorption of carbon dioxide by mixed piperazine-alkanolamine absorbent in a plasma-modified polypropylene hollow fiber contactor. Journal of Membrane Science, 333, s. 30.
- [41] Simioni M., Kentish S.E. ja Stevens G.W., (2011). Membrane stripping: Desorption of carbon dioxide from alkali solvents. Journal of Membrane Science, 378, s. 18.
- [42] Wikipedia - Absorption vs adsorption, [WWW], (saatavissa [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/ca/Absorption\\_vs\\_adsorption.svg/1052px-Absorption\\_vs\\_adsorption.svg.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/ca/Absorption_vs_adsorption.svg/1052px-Absorption_vs_adsorption.svg.png), viitattu 30.3.2015).

- [43] ChemEngineering - Henry's Law, [WWW], (saatavissa <https://chemengineering.wikispaces.com/Henry%27s+Law>, viitattu 13.3.2015).
- [44] Encyclopedia Airliquide - Carbon Dioxide, [WWW], (saatavissa <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?LanguageID=11&CountryID=19&Formula=&GasID=26&UNNumber=>, viitattu 14.3.2015).
- [45] Rolf Sander, (1999), Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, Air Chemistry Department, Max-Planck Institute of Chemistry, Mainz.
- [46] The Engineering ToolBox - Solubility of Gases in Water, [WWW], (saatavissa [http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d\\_1148.html](http://www.engineeringtoolbox.com/gases-solubility-water-d_1148.html), viitattu 17.3.2015).
- [47] ChemGuide - Le Chatelier's principle, [WWW], (saatavissa <http://www.chemguide.co.uk/physical/equilibria/lechatelier.html>, viitattu 5.3.2015).
- [48] Laitinen, Risto & Toivonen, Jukka, (1990), Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 5. painos. Hämeenlinna: Karisto Oy, 145.
- [49] Schulze G. & Schlunder E.U, (1985), Physical absorption of single gas bubbles in de-gassed and preloaded water Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 19 (1985) 1, p. 27-37.
- [50] Suomalainen, M., Arasto, A., (2013), Optimisation of Partial Oxygen Combustion. Deliverable D229, Carbon Capture and Storage Program (CCSP). VTT Customer Report VTTCR-CR-03629-12.
- [51] Sulzer - Separation Technology, [WWW], (saatavissa [http://www.sulzer.com/en/-/media/Media/Images/ProductsAndServices/SeparationTechnology/Distillation\\_and\\_Absorption/CT\\_103.jpg?bc=ffffff&mw=690](http://www.sulzer.com/en/-/media/Media/Images/ProductsAndServices/SeparationTechnology/Distillation_and_Absorption/CT_103.jpg?bc=ffffff&mw=690), viitattu 7.3.2015).
- [52] Pihkala Juhani, (2011), Prosessitekniikka, ISBN 978-952-13-4614-9.
- [53] TU Delft Delft University of Technology - Hydrodynamic investigation of slurry bubble column, [WWW], (saatavissa <http://www.tnw.tudelft.nl/index.php?id=35353&L=0>, viitattu 20.4.2015).

- [54] CarbonReUse Finland Oy, 2014, sisäinen julkaisematon raportti sekoitustutkimuksista.
- [55] Ekato - Agitator tank, [WWW], (saatavissa [http://www.ekato.com/fileadmin/user\\_upload/Pictures/EKATO/\\_Abb\\_P1\\_2.1\\_KOAX.jpg](http://www.ekato.com/fileadmin/user_upload/Pictures/EKATO/_Abb_P1_2.1_KOAX.jpg), viitattu 11.3.2015).
- [56] Wikipedia - Batch Reactor, [WWW], (saatavissa [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5c/Batch\\_reactor.2.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5c/Batch_reactor.2.jpg), viitattu 6.3.2015).
- [57] Kierzkowska-Pawlak H, Kostrzewa M. Zarzycki R. 2005. Kinetics of carbon dioxide desorption from agitated supersaturated water, 7th World Congress of Chemical Engineering.
- [58] Seppänen R., Mannila L., Kervinen M., Parkkila I., Kontinen P., Karkela L., Yli-Kokko T., (2014), Maol-tilaukset, ISBN: 978-951-1-26270-1.
- [59] Keller Druck - Pressure Transmitters, [WWW] (saatavissa [http://www.keller-druck.com/picts/hires/23\\_33.jpg](http://www.keller-druck.com/picts/hires/23_33.jpg), viitattu 2.3.2015).
- [60] Geotech - G100 CO2 analyser for incubators, [WWW], (saatavissa <http://www.geotechuk.com/products/co2-monitoring/portable-co2-monitors/g100.aspx>, viitattu 4.3.2015).
- [61] CarbonReUse Finland Oy, 2014, sisäinen julkaisematon raportti absorptioprosessien nopeuksien vertailusta.
- [62] JCGM (Joint Committee for Guides in Metrology), (2008), Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (JCGM 100:2008, GUM 1995 with minor corrections). 120 p.
- [63] Ehder Tapio, (2005), Kemian Metrologian opas, metrologian neuvottelukunta, Julkaisu J6/2005, Helsinki.

## **LIITE A: KOEAJÖJÄRJESTELMÄN YHTEENVETO**

### KOEAJÖJÄRJESTELMÄN YHTEENVETO

Sisäinen julkaisematon raportti, CarbonReUse Finland Oy

## **LIITE B: VIRHE- JA LUOTETTAVUUSANALYYSI**

### **KOEAJOTULOSTEN VIRHE- JA LUOTETTAVUUSANALYYSI**

Sisäinen julkaisematon raportti, CarbonReUse Finland Oy

## LIITE C: KOEAJOMITTALAITTEIDEN KALIBROINTI-MENETELMÄT JA -OHJEET

### KOEAJOMITTALAITTEIDEN KALIBROINTIMENETELMÄT JA -OHJEET

#### Geotech G100 CO<sub>2</sub> INCUBATOR ANALYSER



## G100 CO<sub>2</sub> INCUBATOR ANALYSER



ACCURATE INCUBATOR  
VERIFICATION TOOL

## G100

CO<sub>2</sub> analyser specifically designed to monitor CO<sub>2</sub> for the verification of incubators in research and pharmaceutical markets. This unit has been developed to incorporate the latest technology and specification requirements, that provide the user with a fast, simple to use and accurate piece of laboratory kit.

### Benefits

- Accurate CO<sub>2</sub> readings
- Quick verification of CO<sub>2</sub> incubator levels
- Time saving with dual temperature probes
- Large data storage and user friendly software and download
- Easy to read large well lit display
- Built in gas moisture removal

### Features

- CO<sub>2</sub> 0 - 20%
- Options for:
  - O<sub>2</sub> 0-100%
  - Dual temperature probes 0 to 50°C
  - Data storage and download
  - Humidity Sensor 0-100%

### Applications

- IVF
- Research
- Laboratories
- Medical



## Technical Specifications

G100 cont'd	
PUMP	
Flow	100cc/ min typically
ENVIRONMENTAL CONDITIONS	
Operating temperature	0°C to 50°C
Relative humidity	0 - 95% non condensing (RH Probe 0 - 100% non condensing)
Barometric pressure	± 500mbar from calibration pressure
IP rating	IP40
PHYSICAL	
Weight	495 grams
Size	L 165mm, W 100mm, D 55mm
Case Material	ABS/ Polypropylene with Silicone Rubber Inserts
Keys	17 Resin capped Silicone Rubber keys
Display	Liquid crystal display, 128 x 64 pixel With RGB LED back-light
Gas sample filters	Built-in gas dryer tube to remove moisture User replaceable PTFE water trap filter
Note: Due to Geotech's continuous programme of improvement, this specification is subject to change without prior notice.	
CERTIFICATION	
EN 50270 :2006	Electromagnetic compatibility - Electrical apparatus for the detection and measurement of combustible gases, toxic gases or oxygen
EN61010 -1:2010	Safety requirements for electrical equipment for measurement, control, and laboratory use. Part 1: General requirements



Sales office:  
 Tel: +44 (0)1926 338111  
 Fax: +44 (0)1926 338110  
 Email: [sales@geotech.co.uk](mailto:sales@geotech.co.uk)

## Technical Specifications

### G100

#### POWER SUPPLY

Battery type	Li Ion
Battery life	12 hours (10 hours with pump)
Battery lifetime	600 cycles
Battery charger	5v DC external power supply and internal charging circuit
Charge time	4 hours
Alternative power	5Vdc power supply

#### GAS RANGES

Gases Measured	CO <sub>2</sub>	By custom dual wavelength infra-red with reference channel
	O <sub>2</sub> (Optional)	By internal electrochemical cell
Oxygen cell lifetime	Approximately 3 years in air	
Range	CO <sub>2</sub>	0-20%
	O <sub>2</sub>	0-100%
Measurement Accuracy*	CO <sub>2</sub>	± 1% of range after calibration
	O <sub>2</sub>	± 1% of range after calibration
Response time T <sup>90</sup>	CO <sub>2</sub>	≤ 20 seconds
	O <sub>2</sub>	≤ 60 seconds

\* plus accuracy of calibration gas used

#### FACILITIES

Temperature (optional)	x 2 using optional probes 0°C to +50°C
Temperature accuracy, typical	± 0.1°C from 32 to 44°C, ± 0.2°C over the rest of the range
Barometric pressure	800 - 1200 mbar
RH measurement (optional)	RH Probe 0 - 100% RH non condensing
RH accuracy	± 1.5% RH across the range
Visual and audible alarm	User selectable CO <sub>2</sub> and O <sub>2</sub> alarm levels
Communications	USB type B mini-connector, HID device class
Data storage	1000 reading sets + 270 events



Sales office:  
Tel: +44 (0)1926 338111  
Fax: +44 (0)1926 338110  
Email: [sales@geotech.co.uk](mailto:sales@geotech.co.uk)



## 7.0 Calibration

### 7.1 User Calibration

The G100 range of instruments is fully calibrated during manufacture and when returned for service. However, to improve accuracy between services a user/field calibration can be performed.

This section sets out the correct procedures to achieve an accurate user calibration.

 **Note:** If the calibration is completed incorrectly it may decrease the accuracy of the instrument.

Two important terms that are used within this section are "Zero" and "Span".


**Zero:** The point at which the instrument is calibrated when there is none of the target gas present.

**Span:** The point at which the instrument is calibrated when a known quantity of the target gas is present.

### 7.2 Calibration Gases


User calibration of the instrument will improve the data accuracy in the range of the calibration gases used. However, it may cause less accurate readings of concentrations outside this calibrated range. Users should select the correct calibration gas for the expected gas levels on their particular application. Only use gases with a known certified gas concentration.

 **Note:** Certified calibration gases can be supplied by Geotech (UK) Limited.

 <b>Warning</b>	For each gas used the appropriate material safety data sheet must be read and understood before proceeding. Calibration gases and the use of pressure regulators can be dangerous.
--	--

### 7.3 Calibration Set-up

The regulator supplied with the calibration kit has been configured to deliver a fixed flow. It only requires a few turns to open and no adjustment is necessary.

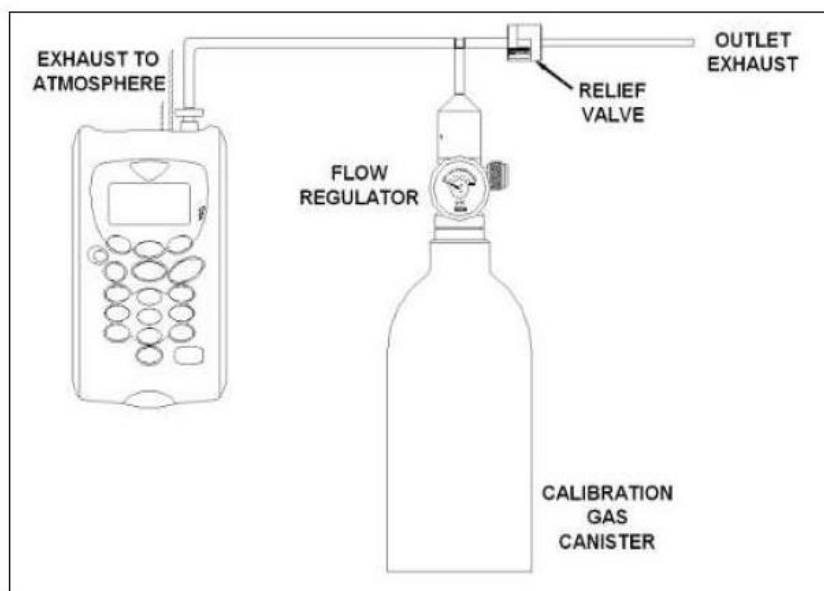
 <b>Warning</b>	<p><b>Exhaust Port</b></p> <p>When the instrument is being calibrated, there are two possible exits for the gas; via the usual manner out of the exhaust port of the instrument or in cases of over-pressurisation the 1/16" port on the pressure relief valve.</p> <p>It is recommended that both ports have exhaust tubing attached. The exhaust tubing must emerge in a well-vented area. Ensure there are no leaks in the tubing and connections.</p> <p>The calibration should always be carried out in a safe area with all necessary precautions taken as all pressurised gases are potentially dangerous.</p>
--	---

## G100 Range

OMG100N1.21

### 7.4 Calibration Equipment

The diagram below displays the regulator and tubing equipment for user calibration:



- Certified calibration gas in 58 litre gas canisters is supplied with the Geotech calibration kit. Please refer to the Geotech website [www.geotech.co.uk](http://www.geotech.co.uk) for further information.
- The regulator supplied with the calibration kit is recommended as flow and pressure rates are factory set.

Note: Maximum input pressure 250mb, maximum flow 300ml.

### 7.5 Calibration Method

Before you begin ensure the unit is stabilised at its working temperature before performing any of the calibration operations.

To achieve the processes set out in this section, press 'Key 3 – Calibration' from the 'Main' menu. The first screen displayed provides the option to select the gas that requires calibration.



Calibration

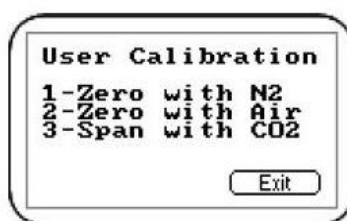
The exact calibration method can vary depending on the gases used.

### 7.5.1 Zero CO<sub>2</sub> Channel:

For maximum accuracy it is recommended that the CO<sub>2</sub> Channel is zeroed using bottled gas (certified 100% N<sub>2</sub>). However, if nitrogen gas is not available the optional soda lime filter kit can be fitted to the gas inlet. This allows the user to perform a zero using normal air as the soda lime filter will absorb virtually all CO<sub>2</sub> from the sample air. For both these options select 'Key 1-Zero with N<sub>2</sub>' from the user calibration menu.

If neither of the recommended methods is available the user can select the option to perform an air calibration. This option assumes that the user has access to fresh air at around 390ppm. Generally, this can be found outside or in a well ventilated corridor (typically, an office or lab would have a higher CO<sub>2</sub> concentration).

- 1) From the 'Calibration' Menu, press 'Key 2 - CO<sub>2</sub> channel'.



User Calibration

- 2) Press either 'Key 1 - Zero with N<sub>2</sub>' (recommended) or 'Key 2 - Zero with Air' from the menu. Then, either attach the 100% N<sub>2</sub> or sample pipe to allow access to fresh air.
- 3) Ensure the zero gas has flowed and is stable.
- 4) Press the 'Start' key. The instrument will now wait (approximately 60 seconds) for the gas reading to stabilise at the correct level. If zeroing with air press the 'Pump' key to draw in fresh air.
- 5) The instrument will then indicate a successful zero has been completed. Press the soft-key 'Accept' to confirm the calibration and 'Store' the new user offset. Alternatively, soft-key 'Reject' to exit without change.

✎ Note: If the calibration failed then purge and try again or select a different air source.

If using G110 – very high concentrations of CO<sub>2</sub> may take up to **30 minutes** to purge completely.

### 7.5.2 Span CO<sub>2</sub> Channel:

It is recommended that the instrument is spanned to target the desired reading range (e.g. 5%); ideally this should not be a low level close to zero.

- 1) If not already preset, enter the **span target**, i.e. certified concentration of your calibration gas. Press 'Key 1' and enter the new value. Then attach the gas and open regulator valve to allow the gas to flow.
- 2) Press the 'Start' key and wait for the reading to stabilise. This can take a couple of minutes.

## LIITE C: KOEAJOMITTALAITTEIDEN KALIBROINTI-MENETELMÄT JA -OHJEET

### KOEAJOMITTALAITTEIDEN KALIBROINTIMENETELMÄT JA -OHJEET

Keller type PR-25 paineanturi ja anturin foliokärki



#### PIEZORESISTIVE PRESSURE TRANSMITTERS ABSOLUTE-, GAUGE- AND DIFFERENTIAL PRESSURE

#### SERIES 23 / 25

These piezoresistive transmitters have been designed for precision applications in industrial environments for pressures ranging from 0,2 to 1000 bar, liquids or gas.

- **Series 23** Male pressure port  
Accuracy 0,5%FS, optional 0,1 and 0,2%FS
- **Series 25** Flush diaphragm  
Accuracy 0,5%FS, optional 0,1 and 0,2%FS



Series 23

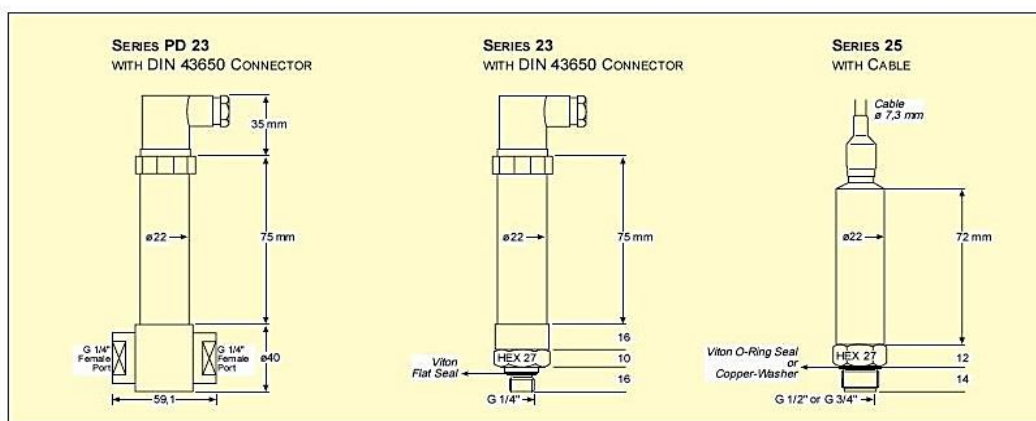


Series 25

- **A Complete Range**  
Absolute, barometric, gauge (over- and underpressure) and differential for wet/wet applications. 13 nominal pressure ranges. Current or voltage output.
- **Flexibility**  
A modular concept uses the selection of off-the-shelf capsules, allowing a customised production. Numerous options and variants are available, fully adapted to the customer's requirements: Mechanical and electrical interface, ports, signal outputs, materials in media contact, oil filling, oxygen-compatibility, special features, flameproof- and intrinsically safe versions.
- **Reliability / Quality**  
These transmitters use the highly stable KELLER Series 10 capsules, proven in millions of applications throughout the world. Each capsule is subjected to severe tests and calibration procedures. The transmitters are manufactured and tested according to ISO 9001 / EN 29001.

The type of the transmitter is defined according to the reference pressure:

- **PAA-23/25** Absolute Pressure Transmitter (Zero at 0 bar abs.)
- **PA-23/25** Sealed Gauge Pressure Transmitter (Zero at  $\approx 1$  bar abs.)
- **PR-23/25** Vented Gauge Pressure Transmitter (Zero at atmospheric)
- **PD-23** Differential Pressure Transmitter (wet / wet)



Subject to alterations

4/99

KELLER AG für Druckmesstechnik  
KELLER Gesellschaft für Druckmesstechnik mbH

St. Gallerstrasse 119  
Schwarzwaldstrasse 17

CH-8404 Winterthur  
D-79798 Jestetten

Tel. 052 - 235 25 25  
Tel. 07745 - 9214 - 0

Fax 052 - 235 25 00  
Fax 07745 - 9214 - 50

Companies approved to ISO 9001 / EN 29001

Internet: <http://www.keller-druck.ch>

This datasheet has been downloaded from <http://www.digchip.com> at this page





# KELLER

## SPECIFICATIONS

	PRESSURE RANGES (FS) IN BAR										
PR -23/25	-1	-0,5	-0,2	0,2	0,5	1	2	5	10	20	
PD-23				0,2	0,5	1	2	5	10	20	
PAA-23/25				0,2	0,5	1	2	5	10	20	
PA-23/25						1	2	5	10	20	50 100 200 400 600 1000
Overpressure	-1	-1	-1	2,5	2,5	3	4	10	20	40	100 200 300 600 900 1100
Overpressure Ref.-Side PD				1	1	2	3	7	15	25	
PD, static line pressure	200 bar max.										

Linearity <sup>(1)</sup> +Hysteresis+Repeatability	±0,2%FS typ., ±0,5%FS max.		( <sup>1</sup> ) best straight line, based zero
Storage-/Operating Temperature	-40...100°C		
Compensated Temperature Range	-10...80°C		
Temperature Coefficients...	OF ZERO, IN %FS/°C		OF SENSITIVITY, IN %/°C
· Range > 1 bar	0,005 typ.	0,01 max.	0,02 max.
· Range 1 bar	0,010 typ.	0,02 max.	0,02 max.
· Range 0,5 bar	0,015 typ.	0,03 max.	0,02 max.
· Range 0,2 bar	0,025 typ.	0,05 max.	0,02 max.
Stability			
· Range > 2 bar	0,1%FS typ.	0,2%FS max.	
· Range ≤ 2 bar	1 mbar typ.	2 mbar max.	

Signal Output / Type	4...20 mA / 2-WIRE	0...20 mA / 3-WIRE	0...10 V / 3-WIRE
Supply	10...30 VDC	10...28 VDC	13...28 VDC
Load Resistance (R <sub>L</sub> )	(U-10V)/0,02A	(U-5V)/0,02A	> 5 k

Electrical Connection	- Plug DIN 43650, protection IP 65 - Cable (with reference tube for gauge); protection IP 65
Volumetric Change	< 0,1 mm <sup>3</sup>
Pressure Connection	See drawings front page
Material in Media Contact	Stainless steel 316L (DIN 1.4435), viton
Protection	IP65
Weight	PR/PA/PAA: ≈ 180 g. PD: ≈ 440 g
Insulation	> 100 MΩ@50 V
Endurance	> 10 million cycles 0...100%FS at 25°C
Frequency Response	1 kHz (5 kHz option)



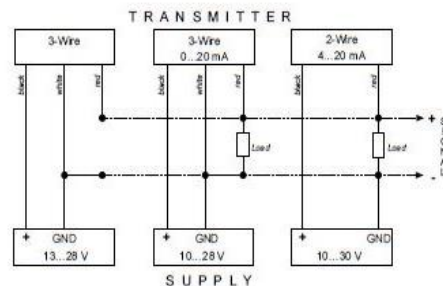
Series PD-23

## OPTIONS

Pressure Connection, Electrical Out	On request; many possibilities
Pressure Ranges	All pressure ranges between 0,2 and 1000 bar, diff. units
Linearity. Specifications	±0,1 and ±0,2%FS or any customer requirement
Materials in Contact with Media	Hastelloy C, monel, platinum, nickel, tantalum, gold-plated
Oil Filling	Fluorized oil (O <sub>2</sub> -compatible), olive-oil, low temperature oil
Hazardous Applications	Flameproof- and intrinsically safe version
Protection	IP67
Higher Static Line Pressure	up to 600 bar (PD only)

## ELECTRICAL CONNECTIONS

Two Wire Transmitter	Three Wire Transmitter	DIN 43650 Connector	Amphenol C91A	Cable
-	0 V / GND	1	1	white
+Signal	Signal	2	2	red
+Supply	+Supply	3	3	black



Subject to alterations

4/99

KELLER AG für Druckmesstechnik

KELLER Gesellschaft für Druckmesstechnik mbH

St. Gallerstrasse 119  
Schwarzwaldstrasse 17

CH-8404 Winterthur  
D-79798 Jestetten

Tel. 052 - 235 25 25  
Tel. 07745 - 9214 - 0

Fax 052 - 235 25 00  
Fax 07745 - 9214 - 50

Companies approved to ISO 9001 / EN 29001

Internet: <http://www.keller-druck.ch>



## PIEZORESISTIVE OEM PRESSURE TRANSDUCERS

## SERIES 7 S / 9 S / 9 FL

### ABSOLUTE- AND GAUGE PRESSURE

The Series 7 S / 9 S is the latest development in media isolated piezoresistive silicon chip pressure transducers. The new low mass one-piece housing is smaller with a brazed stainless steel diaphragm for lower production cost, giving excellent long-term stability combined with easy installation.

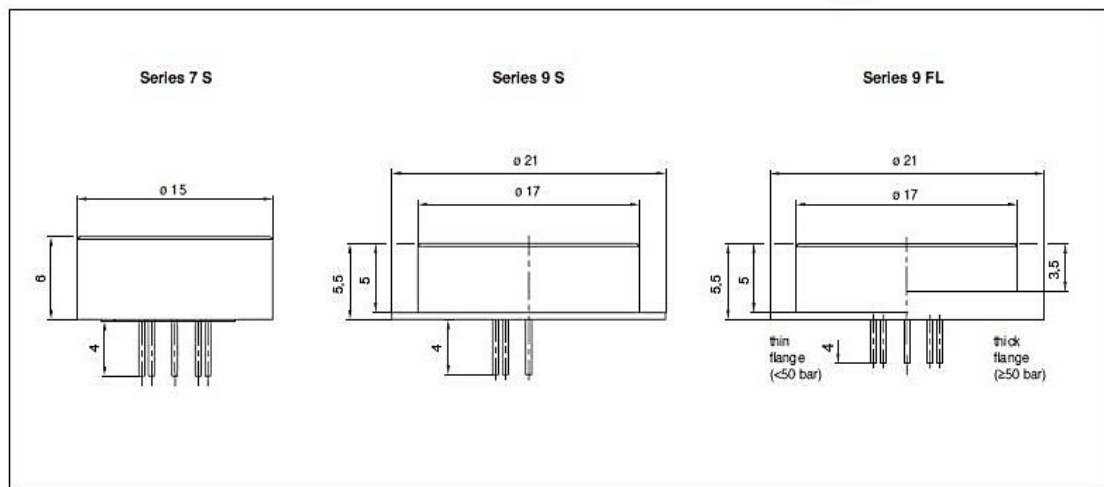
The Series 7 S / 9 S can be installed into a housing using an O-ring seal, or it can be welded. Welding should only be made to the flange at the rear of the transducer. Performance specifications will remain unaffected by the proper installation. The O-ring seal may be fitted directly below the flange, or as a peripheral seal at the front face of the transducer. The rear flange can be modified or machined off completely where space is important.

The thin flange and outer capsule wall ensure that mechanical mounting stresses are not transmitted into the measuring cell. The structure also has good thermal conductance and the sensor closely tracks the process media temperature.

The Series 7 S / 9 S transducers are constructed from 316L stainless steel, using a high temperature hydrogen brazing technique; the brazed 316L diaphragms are highly resistant to corrosion. The diaphragm of the Series 9 FL is laser welded with the housing. Electrical connection is made via a five-pin header. Leadout wires, or a PCB, can be soldered directly to the header pins. Series 7 SE / 9 SE versions are supplied with PCB fitted.

Every pressure transducer is subjected to comprehensive tests for pressure and temperature characteristics, and is delivered with an individual calibration certificate (except for version 9 SE / 9 FLE). Special testing is available on request from the customer.

Typical applications are, heating pumps, autoclaves and dialysers. Other applications include measurement of altitude, avionics, meteorology, servo controls, robotics, hydraulics, hygienic and pharmaceutical engineering, drift mining, injectors, and many more.



Subject to alterations

12/2014

KELLER AG für Druckmesstechnik  
KELLER Ges. für Druckmesstechnik mbH

St. Gallerstrasse 119  
Schwarzwaldstrasse 17

CH-8404 Winterthur  
D-79798 Jestetten

Tel. +41 (0)52 - 235 25 25  
Tel. +49 (0)7745 - 9214 - 0

Fax +41 (0)52 - 235 25 00  
Fax +49 (0)7745 - 9214 - 60

Companies approved to ISO 9001

[www.keller-druck.com](http://www.keller-druck.com)





# KELLER

## Specifications

Excitation I = 1 mA

### Pressure Ranges (FS) and Overpressure in Bar. Signal Output in mV.

PR-7 S / 9 S	(7 S: only from 5 bar)	-1	-0,5	-0,2	-0,1	0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20					
PAA-7 S / 9 S	(7 S: only from 5 bar)					0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20					
PA/PAA/PR 9 FL	(thin flange)					0,1	0,2	0,5	1	2	5	10	20					
PA-7 S / 9 S	(7 S: only from 5 bar)								1	2	5	10	20					
PA-9 FL	(thick flange)													50	100	200		
Signal Output typ. * (mV)		75	50	25	15	15	30	60	100	140	200	225	225	225	225	225		
Overpressure (bar)		-1	-1	-1	-1	2,5	2,5	2,5	3	4	7	15	30	100	200	300		

PR: Vented Gauge. Zero at atmospheric pressure PAA: Absolute. Zero at vacuum PA: Sealed Gauge. Zero at atmospheric pressure (at calibration day) \* ± 40%

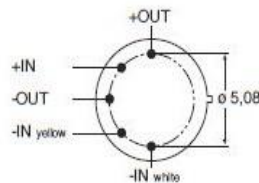
Bridge Resistance @ 25 °C	Ω	3500	± 20%
Constant Current Supply	mA	1 nominal	5 max.
Insulation @ 500 VCC	MΩ	100	

Operating Temperature	°C	-30...100
Compensated Range	°C	-10...80 <sup>(1)</sup>
Storage Temperature	°C	-40...100
Vibration (20 to 5'000 Hz)	g	20
Endurance (FS @ 25 °C)	Cycles	> 100 x 10 <sup>6</sup> FS

Housing and Diaphragm	Stainless Steel, Type 316 L
Brazing Material (7 S / 9 S)	Nickel / Chrome / Palladium
Oil Filling	Silicone Oil <sup>(1)</sup>
Weight	7 S: 4,5 g 9 S: 6,5 g 9 FL: 6,6 g 9 FL (thick flange): 8,2 g
Dead Volume Change @ 25 °C	< 0,1 mm <sup>3</sup> / FS

Accuracy <sup>(2)</sup>	%FS	0,5 typ. <sup>(1)</sup> 1 max.
Offset at 25 °C	mV	< 5 mV (compensated with R5 of 20 Ω <sup>(3)</sup> )
Temperature Error		-10...80 °C <sup>(1)</sup>
- Zero	mV / °C	< 0,05
- Sensitivity	% / °C	< 0,03
Long Term Stability typ.	mV	0,75
Time Constant	ms	< 1 (Resonance > 30 kHz)

### Electrical Connections

<sup>(1)</sup> Others on request<sup>(2)</sup> Including linearity, hysteresis and repeatability. Linearity calculated as best straight line through zero. Note: Generally, accuracy and overload is improved by factor of 2 to 4 if the sensor is used in the range of 0...50 %FS<sup>(3)</sup> External compensation, potentiometer not supplied.

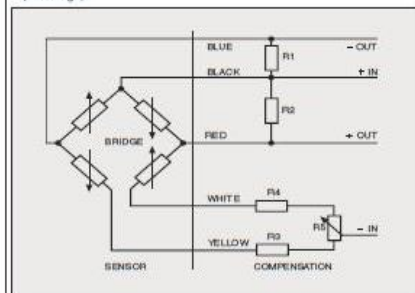
PR-9S/20 BAR/80507.8 <sup>(1)</sup>					606 <sup>(2)</sup>
<sup>(3)</sup> Temp [°C]	<sup>(4)</sup> Zero [mV]	<sup>(5)</sup> +1000 [mV]	<sup>(6)</sup> Comp [mV]	<sup>(7)</sup> dZero [mV]	38/14
-9.3	6.7	3.9	-0.1	-0.1	
0.3	6.7	3.8	-0.1	-0.1	
25.3	6.7	3.5	-0.0	0.0	
50.3	6.8	3.0	0.0	0.1	
79.9	6.9	2.5	0.2	0.2	
COMP R1/R2	open				
RB	3612 Ohm				
ZERO	-0.0 mV <sup>(8)</sup>				
SENS	9.22 mV/bar at 1.000 mA <sup>(9)</sup>				
SENS	36.88 mV/bar at 4.000 mA				
LIN	<sup>(10)</sup> [bar]	<sup>(11)</sup> Lnorm	<sup>(12)</sup> Lbfs		
	0.000	0.0	0.00	-0.06	
	10.000	92.4	0.08	0.06	
	20.000	184.3	-0.08	-0.06	
Long Term Stability Ok <sup>(13)</sup>					
Lot 30937 <sup>(14)</sup>					
Test 500 Volt ok <sup>(15)</sup>					
Supply 1.000 mA <sup>(16)</sup>					
09.12.13 <sup>(17)</sup>					GOL4.A03Ddk <sup>(18)</sup>

Each sensor is delivered with a calibration sheet with the following data:

1. Type (PR-9S), drawing-no. (80507.8) and range (20 bar) of sensor
2. Test location-no. resp. serial-no. (engraved on request) of sensor
3. Test temperatures
4. Uncompensated zero offset in mV
5. Zero offset values, in mV, with test resistance (510 kΩ) (for factory computation only)
6. Zero offset, in mV, with calculated compensation resistors
7. Temp. zero error, in mV, with compensation resistors
8. Compensation resistor values R1 / R2 and R3 / R4
9. Offset with compensation resistors R1 / R2 and R3 / R4 fitted: (fine adjustment of zero with R5 potentiometer)
10. Sensitivity of pressure sensor
11. Linearity (best straight line through zero)
12. Linearity (best straight line)
13. Pressure test points
14. Signal at pressure test points
15. Results of long term stability
16. Lot-type (on request, identification of silicon chip)
17. Voltage insulation test
18. Excitation (constant current)
19. Date of test ----- Test equipment

### Remarks:

- The indicated specifications apply only for constant current supply. The sensor must not be supplied more than 3 mA. The output voltage is proportional to the current supply (excitation). By using excitation unlike the calibrated excitation the output signal can deviate from the calibrated values.
- If exposed to extreme temperatures, the compensation resistors should have a temperature coefficient of < 50 ppm/°C. Sensor and resistors can be exposed to different temperatures.
- The sensors may be ordered with integrated compensation resistors (surcharge).



Subject to alterations

12/2014

KELLER AG für Druckmesstechnik  
KELLER Ges. für Druckmesstechnik mbH

St. Gallerstrasse 119  
Schwarzwaldstrasse 17

CH-8404 Winterthur  
D-79798 Jestetten

Tel. +41 (0)52 - 235 25 25  
Tel. +49 (0)7745 - 9214 - 0

Fax +41 (0)52 - 235 25 00  
Fax +49 (0)7745 - 9214 - 60

Companies approved to ISO 9001

www.keller-druck.com